

Synthese und Reaktivität organisch funktionalisierter
Tetrelchalkogenid-Cluster

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)

dem
Fachbereich Chemie der Philipps-Universität Marburg
vorgelegt von

Diplom-Chemiker
Samuel Heimann
aus Biedenkopf

Marburg/Lahn 2013

Vom Fachbereich Chemie der Philipps-Universität Marburg (Hochschulkennziffer: 1180) als
Dissertation am 29.10.2013 angenommen.

Erstgutachter: Prof. Dr. Stefanie Dehnen

Zweitgutachter: Prof. Dr. Bernd Harbrecht

Weitere Mitglieder der Prüfungskommission:

Prof. Dr. Andreas Seubert

Prof. Dr. Wolf-Christian Pilgrim

Tag der mündlichen Prüfung: 31.10.2013

Ein Wort des Dankes...

... an all die Menschen, ohne deren Beistand die Forschung, die dieser Arbeit zugrunde liegt, bedeutend erschwert gewesen wäre.

Allen vorweg meiner Doktormutter, Prof. Dr. Stefanie Dehnen, danke ich für ihre freundliche Betreuung, die herausfordernde Aufgabenstellung und die Möglichkeit die in meinem Studium gesetzten Schwerpunkte um eine Vielzahl an Methoden zu erweitern.

Prof. Dr. Bernd Harbrecht danke ich herzlich für die Übernahme des Zweitgutachtens und Prof. Dr. Wright für die Realisierbarkeit eines Auslandsaufenthaltes, welcher mein kristallographisches Verständnis deutlich verbesserte.

Bei den gegenwärtigen und ehemaligen Mitgliedern des Arbeitskreises: Dr. Rodica Ababei, Sebastian Brüller, Madeleen Busse, Jens Eußner, Kirstin Hallier, Dr. Reza Halvagar, Dr. Zohreh Hassanzadeh Fard, Dr. Johanna Heine, Dr. Malgorzata Holynska, Stefan Gierling, Dr. Thomas Kaib, Dr. Sima Kaib-Haddadpour, Dr. Istemi Kuzu, Dr. Robert Langer, Dr. Yumei Lin, Dr. Zhien Lin, Dr. Felicitas Lips, Cornelia Mischke, Dr. Sanjit Nayak, Dr. Hari Pada Nayek, Heiko Niedermeyer, Sabrina Peter, Christopher Pöhlker, Fritjof Schmock, Ursula Siepe, Günther Thiele, Bastian Weinert, Dr. Frank Weller und Zhiliang You und vor allem meinen Labornachbarn Beatrix Barth und Eliza Leusmann möchte ich mich für die familiäre, kollegiale Arbeitsatmosphäre, die fachkundige Hilfe und das Entstehen netter Freundschaften abseits des Laboralltags danken. Diese Gruppendynamik wird mir im Berufsleben sicherlich an mancher Ecke fehlen.

Meinen Eltern, für meine Existenz, und meiner Frau Elisabeth, die mir den privaten Rückhalt und die Unterstützung gab, der dies hier ermöglichte.

Was einmal gedacht (und geschrieben) wurde, kann nicht mehr zurückgenommen werden.

Friedrich Dürrenmatt

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	- 1 -
1.1	Anorganisch-organische Hybridverbindungen	- 1 -
1.2	Organisch funktionalisierte Tetrelchalkogenid-Cluster	- 5 -
1.3	Vorarbeiten im Arbeitskreis <i>Dehnen</i>	- 9 -
1.3.1	Organisch funktionalisierte Germaniumsulfid-Cluster	- 9 -
1.3.2	Organisch funktionalisierte Tetrelselenid-/Tetreltellurid-Cluster	- 11 -
2	Motivation und Aufgabenstellung	- 14 -
3	Ergebnisse und Diskussion	- 15 -
3.1	Cluster mit neuen Liganden / Elementkombinationen	- 15 -
3.1.1	Precursorsynthesen	- 15 -
3.1.2	Clustersynthesen	- 29 -
3.2.	Derivatisierung der Precursoren und Cluster	- 42 -
3.2.1	Derivatisierung der organische Liganden R^f zu $R^{f'}$	- 42 -
3.2.2	Reaktivität gegenüber der $(R^fGe)/E$ -Cluster gegenüber Übergangsmetallverbindungen	- 52 -
3.3.	Untersuchungen zur Bildung und Stabilität	- 54 -
3.3.1	Mechanistische Untersuchungen	- 54 -
3.3.2	Quantenchemische Untersuchungen	- 60 -
4	Zusammenfassung und Ausblick	- 74 -
5	Experimentelle Methoden	- 77 -
5.1	Arbeitstechnik	- 77 -
5.2	Lösungsmittel	- 77 -
5.3	Charakterisierungsmethoden	- 77 -
5.4	Synthesevorschriften	- 79 -
6	Kristallographische Daten	- 101 -
6.1	Datenerfassung und Strukturverfeinerung	- 101 -
6.2	$Cl_3GeCMe_2CH_2COMe$ (E)	- 104 -
6.3	$Cl_3SnCH(CH_2COOH)_2$ (3)	- 107 -

6.4	$\text{Cl}_3\text{GeCH}_2\text{CH}_2\text{CN}$ (4)	- 109 -
6.5	$[(\text{R}^5\text{Sn})_3\text{S}_4]$ (10)	- 111 -
6.6	$[(\text{R}^5\text{Ge})_4\text{Te}_5]$ (11)	- 120 -
6.7	$[(\text{R}^6\text{Ge})_4\text{S}_6]$ (12)	- 121 -
6.8	$[(\text{R}^6\text{Ge})_4\text{Se}_6]$ (13)	- 123 -
6.9	$[(\text{R}^5\text{Ge})_4\text{Te}_5]$ (14)	- 125 -
6.10	$\text{Cl}_3\text{GeCH}_2\text{CH}_2\text{CONH}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{OMe}$ (16)	- 130 -
6.11	$[(\text{R}^{15}\text{Ge})_4\text{Se}_6]$ (18)	- 134 -
6.12	$[\text{Na}_2(\text{thf})[(\text{R}^1\text{Ge})_2\text{Se}_4]]$ (19)	- 142 -
6.13	$[\text{Na}(\text{thf})_3[\text{R}^1\text{Ge}^{\text{IV}})_2(\text{R}^1\text{Ge}^{\text{III}})\text{Ge}^{\text{III}}\text{Se}_6]]$ (20)	- 147 -
7	Anhang	- 165 -
7.1	Abkürzungsverzeichnis	- 165 -
8	Summary and Outlook	- 167 -
9	Literaturverzeichnis	- 169 -

Abbildungsverzeichnis

Abb. 1	Verknüpfung zweier $[\text{SnW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{SnCH}_2\text{CH}_2\text{CONHR}\}]^{n-}$ -Cluster	- 2 -
Abb. 2	Struktur des Kations $[\text{Cd}_8(\text{SPh})_{12}]^{4+}$	- 3 -
Abb. 3	Vernetzung des $[\text{Cd}_8(\text{SPh})_{12}]^{4+}$ Kation über 1,2,4,5-Tetra(4-pyridyl)-benzol.....	- 4 -
Abb. 4	Molekülstrukturen des Typs $[(\text{RT})_4\text{E}_6]$	- 6 -
Abb. 5	Thermische Umwandlung einer Doppeldecker-Struktur.....	- 7 -
Abb. 6	$(\text{PhSn})_2[(\text{CuPMe}_2\text{Ph})_6\text{S}_6]$ und $[\{\text{DmpGe}(\mu\text{-S})_3\}_4\text{Ni}_6]$	- 8 -
Abb. 7	Molekülstruktur organisch funktionalisierter Germaniumsulfid-Cluster.....	- 9 -
Abb. 8	Molekülstruktur eines Phenylhydrazonderivats	- 10 -
Abb. 9	Hybridnetzwerkes auf Basis eines anionischen Germaniumsulfid-Clusters.	- 11 -
Abb. 10	$[(\text{MeCOCH}_2\text{CMe}_2\text{Ge})_4\text{Se}_6]$ (A) und $[(\text{MeCOCH}_2\text{CMe}_2\text{Ge})_4\text{Te}_6]$ (B).	- 12 -
Abb. 11	$[(\text{HOOCCH}_2\text{CMe}_2\text{Ge})_4\text{Se}_6]$ (C) und $[(\text{HOCOCH}_2\text{CMe}_2\text{Ge})_4\text{Te}_5]$ (D)	- 13 -
Abb. 12	Übersicht der Aufgabenstellung	- 14 -
Abb. 13	Reaktionschema Hydrogermylierung	- 17 -
Abb. 14	Molekülstruktur von $\text{Cl}_3\text{GeCMe}_2\text{CH}_2\text{COMe}$ (E) ($\text{Cl}_3\text{Ge-R}^1$).	- 18 -
Abb. 15	Mechanismus Hydrogermylierung α,β -ungesättigte Carbonylverbindungen	- 19 -
Abb. 16	Reaktionschema einer Addition von GeCl_2	- 20 -
Abb. 17	Addition von GeCl_2 und HCl an eine terminale Doppelbindung.	- 20 -
Abb. 18	Übersicht neuer Organogermaniumtrihalogenide ($\text{Cl}_3\text{Ge-R}^f$),.....	- 21 -
Abb. 19	Molekülstruktur von $\text{Cl}_3\text{SnCH}(\text{CH}_2\text{COOH})_2$ (3).....	- 22 -
Abb. 20	Molekülstruktur von $\text{Cl}_3\text{GeCH}_2\text{CH}_2\text{CN}$ (4).....	- 23 -
Abb. 21	Reaktionschema Transmetallierung.....	- 25 -
Abb. 22	Insertion von GeCl_2 am Beispiel von 4-Chlorbutansäure.....	- 27 -
Abb. 23	Übersicht der Verbindungen 7 , 8 und 9	- 28 -
Abb. 24	Synthese eines Germanium-Schwefel-Clusters.....	- 29 -
Abb. 25	Molekülstruktur $[\text{NaH}_5[(\text{OOCCH}_2)_2\text{CHSn}]_3\text{S}_4]$ (10).....	- 30 -
Abb. 26	Molekülstruktur der Verbindung 11	- 33 -
Abb. 27	Molekülstruktur des Germaniumsulfid-Clusters 12	- 34 -
Abb. 28	Molekülstruktur des Germaniumselenid-Clusters 13	- 36 -
Abb. 29	Molekülstruktur von $[(\text{NCCH}_2\text{CH}_2\text{Ge})_4\text{Te}_5]$ (14).....	- 37 -
Abb. 30	Pulverdiffraktogram	- 40 -
Abb. 31	Ausschnitt eines möglichen Organogermaniumchalkogenid-Netzwerkes	- 41 -
Abb. 32	$\text{Cl}_3\text{GeCH}_2\text{CH}_2\text{CONH}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{OMe}$ (16), $\text{Cl}_3\text{GeCH}_2\text{CH}_2\text{CONMe}(\text{C}_6\text{H}_5)$ (17).	- 42 -

Abb. 33	Molekülstruktur von Verbindung 16	43 -
Abb. 34	Ausschnitt der Packung in 16 entlang der kristallographischen c-Achse	44 -
Abb. 35	Allgemeines Reaktionschema einer Hydrazonsynthese	45 -
Abb. 36	Molekülstruktur von $[(\text{NH}_2\text{COCHNCMeCH}_2\text{CMe}_2)\text{Ge}]_4\text{Se}_6$ 18	46 -
Abb. 37	Wasserstoffbrückenbindungen innerhalb der Kristallstruktur von 18	47 -
Abb. 38	Molekülstruktur $[\text{Na}_2(\text{thf})_2[(\text{MeCOCH}_2\text{Me}_2\text{Ge})_2\text{Se}_4]]$ (19).....	49 -
Abb. 39	Reaktionschema eines Imin	50 -
Abb. 40	Molekülstruktur von $[\text{Na}(\text{thf})_2[(\text{R}^{\text{I}}\text{Ge}^{\text{IV}})_2(\text{R}^{\text{I}}\text{Ge}^{\text{III}})(\text{Ge}^{\text{III}}\text{Se})\text{Se}_5]]$ (20)	55 -
Abb. 41	Asymmetrischen Einheit von 20	56 -
Abb. 42	Entstehungsmechanismus von Verbindung 20	58 -
Abb. 43	Vergleich anorganischer Struktur motive	61 -
Abb. 44	Grafische Übersicht möglicher DD-Modifikationen	62 -
Abb. 45	Grafische Übersicht möglicher AD-Modifikation	63 -
Abb. 46	Positionierung der für die Kalibrierung verwendeten C–C-Bindung <i>k</i>	71 -

Tabellenverzeichnis

Tab. 1	Übersicht der synthetisierten Precursoren.....	- 16 -
Tab. 2	Ausgewählte Abstände und Winkel in E	- 18 -
Tab. 3	Ausgewählte Abstände und Winkel in Verbindung 3	- 22 -
Tab. 4	Ausgewählte Abstände und Winkel in der Kristallstruktur von 4	- 24 -
Tab. 5	Ausgewählte Abstände und Winkel in Verbindung 10	- 31 -
Tab. 6	Ausgewählte Abstände in Verbindung 6 und D im Vergleich.....	- 33 -
Tab. 7	Ausgewählte Abstände und Winkel in Verbindung 12	- 35 -
Tab. 8	Ausgewählte Abstände und Winkel in Verbindung 13	- 36 -
Tab. 9	Ausgewählte Abstände und Winkel in Verbindung 14	- 38 -
Tab. 10	Ausgewählte Abstände und Winkel in Verbindung 16	- 43 -
Tab. 11	Ausgewählte Abstände und Winkel in Verbindung 18	- 46 -
Tab. 12	Ausgewählte Abstände und Winkel in Verbindung 19	- 49 -
Tab. 13	Ausgewählte Abstände und Winkel in Verbindung 20	- 57 -
Tab. 14	Energieunterschiede verschiedener Konformere [(RGe) ₄ S ₆]	- 64 -
Tab. 15	Energieunterschiede verschiedener Konformere [(RGe) ₄ Se ₆]	- 67 -
Tab. 16	Energieunterschiede verschiedener Konformere [(RGe) ₄ Te ₅]	- 68 -
Tab. 17	Reaktionsenergien für Strukurumwandlungen.....	- 49 -
Tab. 18	Reaktionsenergien für Strukturumwandlungen.....	- 57 -
Tab. 19	Vergleich zwischen Kristallstruktur und Rechnungen.....	- 64 -
Tab. 20	Vergleich zwischen Kristallstrukur und Rechnungen.....	- 67 -
Tab. 21	Shared eletron numbers ausgewähler Verbindungen.....	- 68 -

1 Einleitung

1.1 Anorganisch-organische Hybridverbindungen

Anorganisch-organische Hybridverbindungen sind aufgrund ihrer vielseitigen potentiellen Anwendungsmöglichkeiten beispielsweise als Katalysatoren^[1], Katalysatorträger^[2], Gasseparatoren^[3], Gasspeicher^[4] oder Elektrodenmaterial^[5] seit mehreren Jahren ein stetig wachsendes Forschungsgebiet innerhalb der Materialwissenschaften.

Üblicherweise werden dabei Komponenten (Baueinheiten, engl. *building units*), welche die gewünschten chemischen und physikalischen Eigenschaften besitzen, mit jenen kombiniert, die die Struktur bestimmen. Durch funktionsorientierte Variation der Bausteine sind neben Clustermotiven auch Netzwerkstrukturen^[6] möglich, wobei letztere oftmals aufgrund ihrer Porosität und der damit zusammenhängenden Oberflächenvergrößerung stärkere Wechselwirkung mit ihrem Umfeld zeigen, sodass neuartige Eigenschaften resultieren können.

Bedingt durch den Umfang des Forschungsgebietes werden im Folgenden zwei ausgewählte, prominente Vertreter besprochen werden, welche je eine fixe sowie eine variable Komponente für den Aufbau der Hybridverbindung nutzen. Im Falle der Polyoxometallate^[7] ist die anorganische Komponente während der Synthese konstant, während eine Derivatisierung an der organischen Peripherie stattfindet, bei Metallchalkogeniden^[8] bleibt im Gegensatz dazu der verbrückende organische Neutralligand chemisch unverändert.

Polyoxometallate (POM) sind komplexere Hybridverbindungen, welche über einen ausgedehnten Metallcluster als fixe anorganische Baueinheit verfügen. In Abgrenzung zu Verbindungen deren anorganische Komponente lediglich aus Metallkationen bestehen, werden diese in der Literatur als sekundäre Bauelemente (engl.: *secondary building units*, SBUs) bezeichnet. Innerhalb der Polyoxometallate verfügen die Übergangsmetalle über die Elektronenkonfiguration d^0 oder d^1 , wobei Verbindungen mit Molybdän (VI) oder Wolfram (VI) deutlich in ihrer Anzahl überwiegen.

Aufgrund der hohen chemischen Stabilität von Polyoxometallaten ist es in vielen Fällen möglich eine Oberflächenfunktionalisierung des Clusters zu bewirken und anschließend die organische Peripherie zur Erzeugung eines Koordinationsnetzwerkes (engl.: polyoxometallate-based metal organic framework, POMOF) zu nutzen. Hierbei werden häufig elementorganische Verbindungen der Hauptgruppenelemente Zinn und Germanium verwendet, da diese sowohl stabile Ge–C / bzw. Sn–C-Bindungen mit dem Liganden als auch stabile Ge–O/ bzw. Sn–O-Bindungen zur Oberfläche des Polyoxometallates ausbilden können.

Ein sehr innovatives Beispiel einer organischen Verknüpfung von Metallclustern liefert eine Arbeit von *Hasenknopf, Thorimbert und Lacôte*^[7] aus dem Jahr 2007. Hierbei wird Klick-Chemie verwendet, um den organischen Linker aufzubauen. Eine Kupfer(I)-katalysierte Azid-Alkin-Cycloaddition dient dabei der Dimerisierung zweier oberflächenfunktionalisierter Polyoxowolframatchuster über einen 1,2,3-Triazol-Linker (Abb. 1).

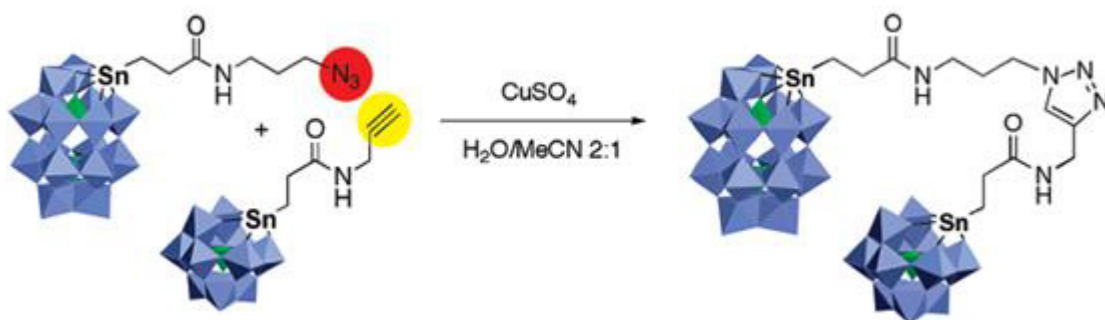


Abb. 1 Verknüpfung zweier $[\text{SnW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{SnCH}_2\text{CH}_2\text{CONHR}\}]^{n-}$ -Cluster mittels Cycloaddition. In einer Klickreaktion entsteht durch 1,3-Cycloaddition Cu(I)-katalysiert ein 1,2,3-Triazol aus den beiden entständigen funktionellen Gruppen (Azid (rot) und Alkin (gelb)) der oberflächenfunktionalisierten Polyoxowolframatchuster. Hierbei dient Natriumascorbat der Reduktion der Cu(II)-Spezies zum aktiven Cu(I)-Katalysator.

In Bezug auf eine variable anorganische Komponente finden sich in der Literatur zunehmend Arbeiten über homologe anorganische Bausteine, welche in Form von binären oder multinären Chalkogenidometallatclustern^[8] des Typs $[\text{M}_x\text{T}_y\text{E}_z]$ (M,

T = Neben- oder Hauptgruppen(halb-)metalle; E = S, Se, Te) Einsatz finden und unter Verwendung eines Neutralliganden bereits mehrfach in eine anorganisch-organisch Hybridverbindung überführt werden konnten.

Die Funktion des starren organischen Liganden muss hierbei nicht auf strukturelle Aspekte begrenzt sein, wie ein bemerkenswertes Beispiel aus dem Jahre 2003 zeigt. Der Gruppe um Feng^[8] gelang die Synthese eines binären Metallchalkogenid-Clusters, welcher eine ausgesprochen starke Synergie zwischen anorganischer und organischer Baugruppe aufweist. Ausgehend von $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_4[\text{Cd}_{10}\text{S}_4(\text{SPh})_{16}]$ konnte durch thermische Umsetzung bei 250 °C die Verbindung $\text{Cd}_{10}\text{S}_4(\text{SPh})_{12}$ dargestellt werden, welche Eigenschaften eines Salzes aufweist, und das photolumineszierende Kation $[\text{Cd}_8(\text{SPh})_{12}]^{4+}$ enthält. Strukturell bilden die Cd-Atome in diesem homologen anorganischen Baustein einen Würfel, dessen Kantenmitten jeweils von SPh überbrückt sind (Abb. 2).

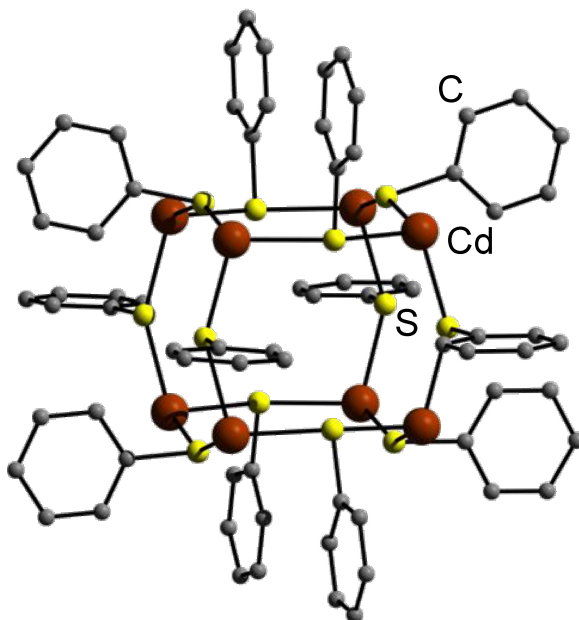


Abb. 2 *Abbildung der Struktur des Kations $[\text{Cd}_8(\text{SPh})_{12}]^{4+}$. Die enthaltenenen Cd-Atome bilden einen Würfel, dessen Kantenmitten von SPh-Gruppen (Abbildung ohne Wasserstoffatome) überbrückt sind.^[8]*

Um eine dreidimensionale Verknüpfung dieser Kationen zu bewirken, wurde der vierfach koordinierende organischer Linker 1,2,4,5-Tetra(4-pyridyl)-benzol (Abb. 3) verwendet. In diesem Beispiel dient der aromatische organische Linker nicht nur der

Verbrückung einzelner Metallchalkogenid-Cluster im Netzwerk, vielmehr verstärkt er über sein ausgedehntes π -Elektronensystem zusätzlich deren Photolumineszenz.

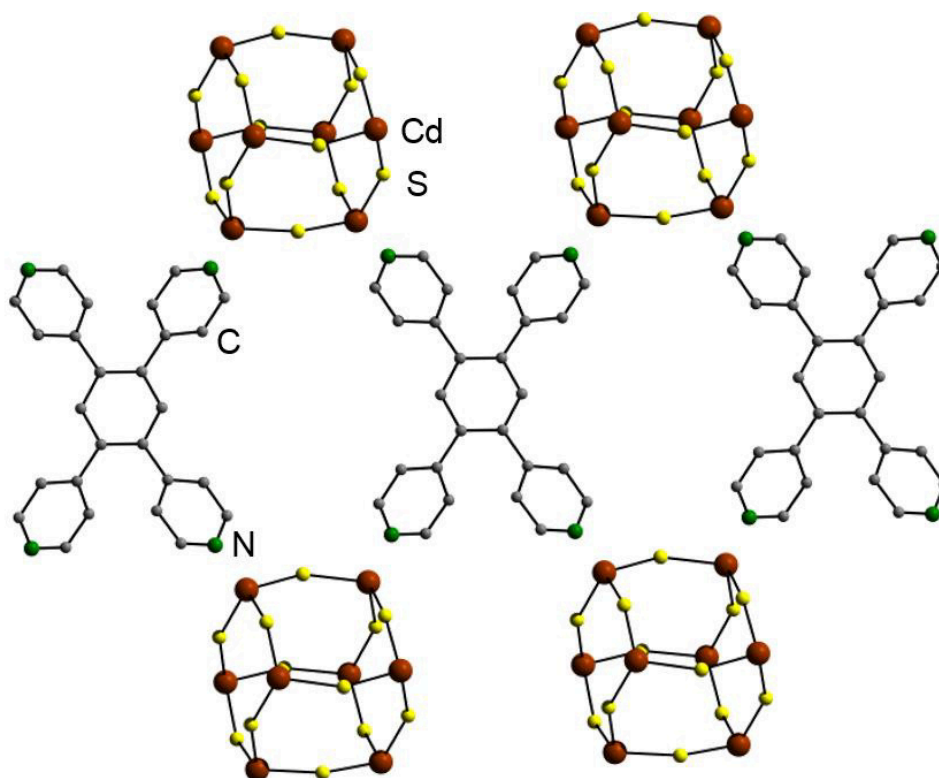


Abb. 3 Vernetzung des $[Cd_8(SPh)_{12}]^{4+}$ Kation über 1,2,4,5-Tetra(4-pyridyl)-benzol.^[8] Zur Vereinfachung des Strukturausschnitts wurden auf die Abbildung der enthaltenen Wasserstoffe und Phenylgruppen verzichtet.

Beispiele dieser Art der Synergie sind jedoch ausgesprochen selten. Poröse Netzwerkstrukturen mit hochspezifischen Element-Kombinationen können aber durchaus generell sehr interessante physikalische und chemische Eigenschaften aufweisen was eine Anwendung in Bereichen wie z.B. polaritäts-^[9], form-^[10] oder größen-selektive^[11] Photokatalyse ermöglichen würde. Dennoch ist eine Vielzahl potentieller Verbindungen zwar strukturell beschrieben, in Bezug zu ihren Eigenschaften aber gänzlich unerforscht.

Der Mangel literaturbekannter organischer Gruppen, welche direkt an die anorganischen Baueinheiten gebunden sind stellt eine zusätzliche Schwierigkeit dar. Die meisten Metallchalkogenid-Cluster sind unter Beteiligung von Aminen koordinativ

gesättigt und Hybridverbindungen werden oftmals mittels Neutralliganden oder Metallkationen koordinativ erzeugt. Um (thermisch) stabilere Stoffe mit stärkeren Bindungen zwischen den Baugruppen realisieren zu können, sind jedoch kovalente Bindungen in Form von Metall-Kohlenstoff-Bindungen unerlässlich.

Nach der Betrachtung von Polyoxometallaten und Metallchalkogeniden scheint es daher zweckmäßig eine Verbindungsklasse zu untersuchen, welche sowohl kovalente Bindungen zwischen anorganischem Cluster und organischen Linkern aufweisen, als auch im Clusterinneren über ähnliche chemisch-physikalische Eigenschaften wie Metallchalkogenid-Clustern verfügen.

1.2 Organisch funktionalisierte Tetrelchalkogenid-Cluster

Bereits 1955 gelang es *Wiberg et al.*^[12] eine niedermolekulare Modifikation von Silikon zu synthetisieren, welche über eine bis zu diesem Zeitpunkt für die Elementverbindungen der 14. und 16. Gruppe unbekannte Adamantan-Struktur verfügte. Dies wurde 1968 durch den ersten Bericht über organisch substituierte Tetrelchalkogenid-Käfige $[(RT)_4E_6]$ (T = Neben- oder Hauptgruppen(halb-)metall; E = S, Se, Te; R = organische Substituenten)^[13] ergänzt. Die beschriebenen Strukturen enthielten vielmals kurze, unreaktive Gruppen (R = Alkyl, Aryl, C_6F_5 , $C(SiMe_3)_3$ und $C(SiEt_3)_3$)^[14-17], die nicht ohne weitere Funktionalisierungen eine Kettenverlängerung beziehungsweise eine Kupplung der Tetrelchalkogenideinheiten ermöglichten. Sie waren aber vergleichsweise einfach und direkt durch die Reaktion von $RTCl_3$ mit A_2E (A = Alkalimetall, Wasserstoff) in organischen Lösungsmitteln bei Raumtemperatur und starker Verdünnung darstellbar.

Für die geometrische Anordnung von Tetrelchalkogenidkäfigen der Form $[(RT)_4E_6]$ ergeben sich zwei Strukturmodelle: a) eine, bereits von den Silikonen bekannte adamantanartige Anordnung und b) eine isomere Anordnung mit zwei μ -E-verknüpften planparallelen $[Ge_4E_4]$ -Ringen, die als Doppeldeckeranordnung bezeichnet wird.

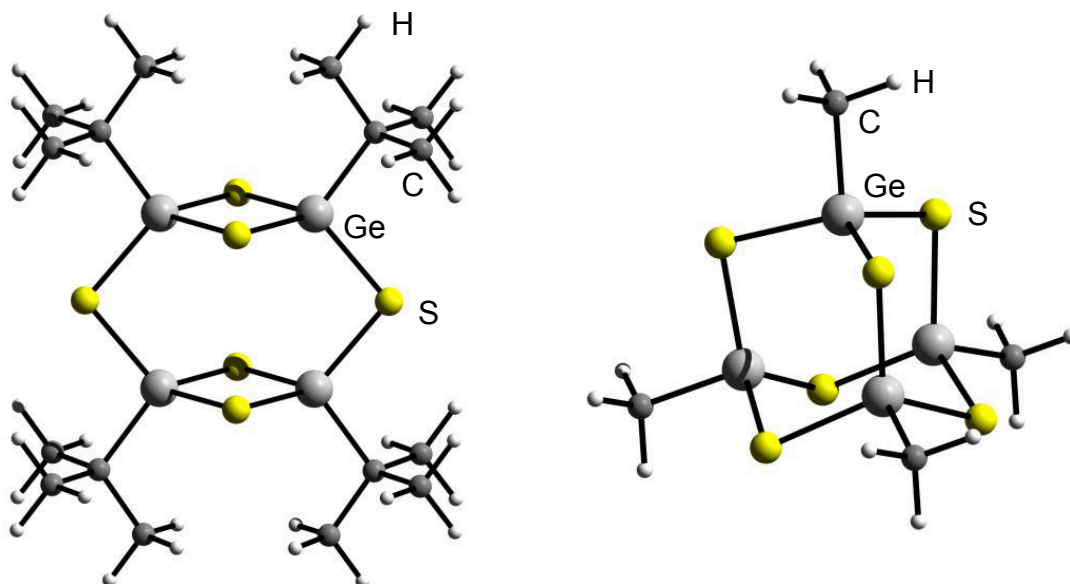


Abb. 4 Molekülstrukturen von Verbindungen der Struktur $[(RT)_4E_6]$ (T = Neben- oder Hauptgruppen(halb-)metall; $E = S, Se, Te$; R = organische Substituenten). Bei den Darstellungen entstehen je nach Reaktionsbedingungen eine a) Doppeldecker-Struktur von $[tBu_4Ge_4S_6]$ ^[15] (links) oder b) eine Adamantan-Struktur von $[Me_4Ge_4S_6]$ ^[17] (rechts).

Verschiedene Untersuchungen der Gruppe um *Unno et al.*^[15] an Tetrelchalkogenid-Clustern mit aliphatischen organischen Gruppen stützen dabei die Vermutung, dass je nach Reaktionsbedingung das kinetische Produkt (Doppeldecker-Käfig) oder das thermodynamisch stabilere Produkt (Adamantan-Struktur) gebildet wird. Neben der Reaktionstemperatur hat auch die Chalkogenidquelle^[16] einen entscheidenden Einfluss. So liefern Reaktionen mit harten Sulfurierungsmitteln wie H_2S im Allgemeinen Produkte mit einer Adamantan-Struktur, während bei Reaktionen mit beispielsweise mildem Polysulfid $(NH_4)_2S_5$ Doppeldecker entstehen. Weiterhin besitzt die organische Substitution am Tetrel einen Einfluss, da Reaktionen mit $R = tBu$ zum Adamantan-Käfig, Reaktionen mit $R = 1,1,2$ -Trimethylpropyl bei gleicher Wahl von Lösungsmittel, Temperatur und Chalkogenidquelle jedoch zum Doppeldecker-Motiv führen.

Ferner ist es allerdings möglich, das kinetische Produkt, die Doppeldecker-Struktur, durch längeres Erhitzen in unreaktiven Lösungsmitteln (z.B. Benzol oder Decalin) in das thermodynamische Produkt, den Adamantankäfig, zu überführen.

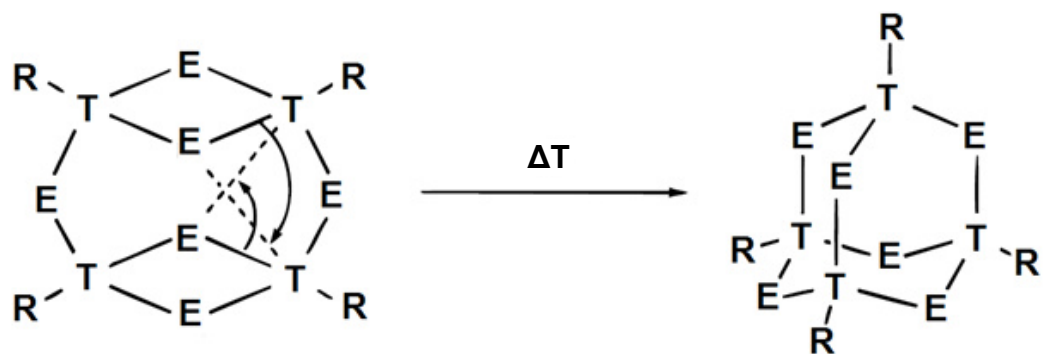


Abb. 5 Thermische Umwandlung des kinetischen Reaktionsproduktes, der Doppeldeckerstruktur, eines Tetrelchalkogenid-Cluster in das thermodynamisch stabilere Adamantangerüst in unreaktiven Lösungsmitteln wie beispielsweise Benzol oder Decalin.^[18]

Neben den vorgestellten binären Systemen sind auch ternäre Verbindungen bekannt, wobei insbesondere die beiden Pionierarbeiten von *Merzweiler*^[19] 2002 und *Tatsumi*^[20] 2007 hervorgehoben werden müssen, deren Syntheserouten sich deutlich von einander unterschiedlich. Während *Merzweiler*^[19] zunächst $[\text{Ph}_4\text{Sn}_4\text{S}_6]$ mit einem Überschuss an Na_2S in Tetrahydrofuran in ein $[\text{PhSnS}_3]^{3-}$ -Anion überführt, welches durch Zugabe des Cu(I)-Komplexes $[(\text{PhPMe}_2)\text{CuCl}]$ einen hexanuclearen Cluster (Abb. 6 oben) bildet, verwendet *Tatsumi*^[20] das vorweg lithiierte dimere $\text{Li}_2[\text{DmpGe}_2\text{S}_4]$ (Dmp = 2,5-Dimethylpyrrol) als Reaktand für NiCl_2 um zum $[\{\text{DmpGe}(\mu\text{-S})_3\}_4\text{Ni}_6]$ -Cluster zu gelangen (Abb. 6 unten).

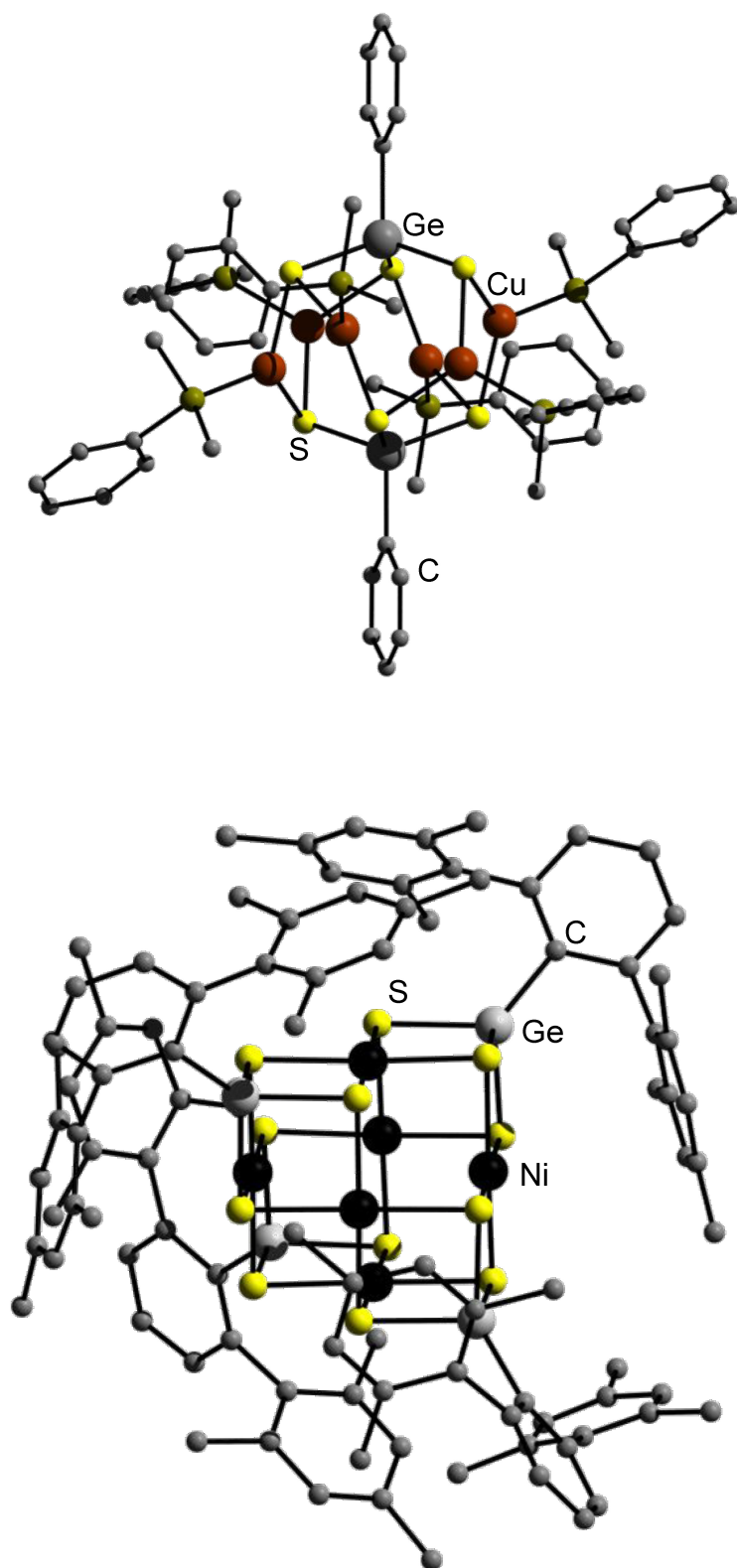


Abb. 6 Molekülstrukturen der ternären Cluster $(\text{PhSn})_2[(\text{CuPMe}_2\text{Ph})_6\text{S}_6]$ ^[19] (oben) und $[\{\text{DmpGe}(\mu\text{-S})_3\}_4\text{Ni}_6]$ (unten, mit Dmp = 2,5-Dimethylpyrrol).^[20]

1.3 Vorarbeiten im Arbeitskreis *Dehnen*

1.3.1 Organisch funktionalisierte Germaniumsulfid-Cluster

In den letzten Jahren konnte das Forschungsgebiet der organisch funktionalisierten Tetrelchalkogenid-Cluster durch die Arbeitsgruppe *Dehnen* um dringend benötigte organische Gruppen erweitert werden, die einfache organische Reaktionen unter vergleichbar milden Bedingungen ermöglichen und somit für die Synthese von Hybridnetzwerken geeignet sind. Als Beispiel hierfür seien Keton und Carbonsäure tragenden Germaniumsulfid-Cluster genannt, welche in jüngsten Arbeiten erstmals beschrieben wurden.^[21]

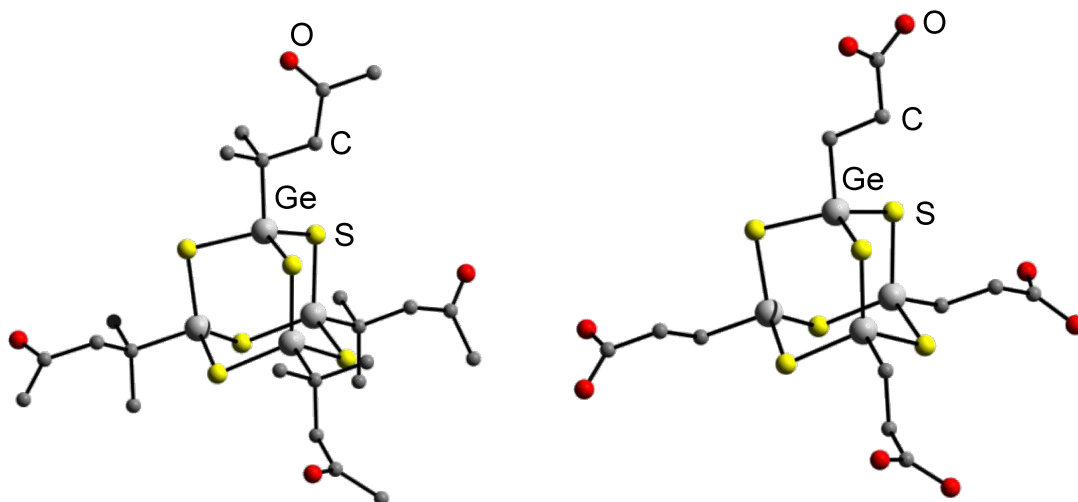


Abb. 7 *Molekülstruktur organisch funktionalisierter Germaniumsulfid-Cluster mit Keton- (links) und Säurefunktion (rechts)^[21] (Abbildung ohne Wasserstoffatome).*

In Analogie zu rein organischen Ketonen konnten die organischen Liganden des in Abb. 7 (links) gezeigte elementorganische Cluster durch Zugabe von Hydrazin bzw. Hydrazinderivaten in Hydrazone überführen werden. Exemplarisch für diese Umsetzungen sei das in Abb. 8 gezeigte Phenylhydrazonderivat erwähnt, welches auch ein Beispiel für die hohe Toleranz der Germaniumsulfid-Gerüste hinsichtlich weiterer Funktionalisierung darstellt.

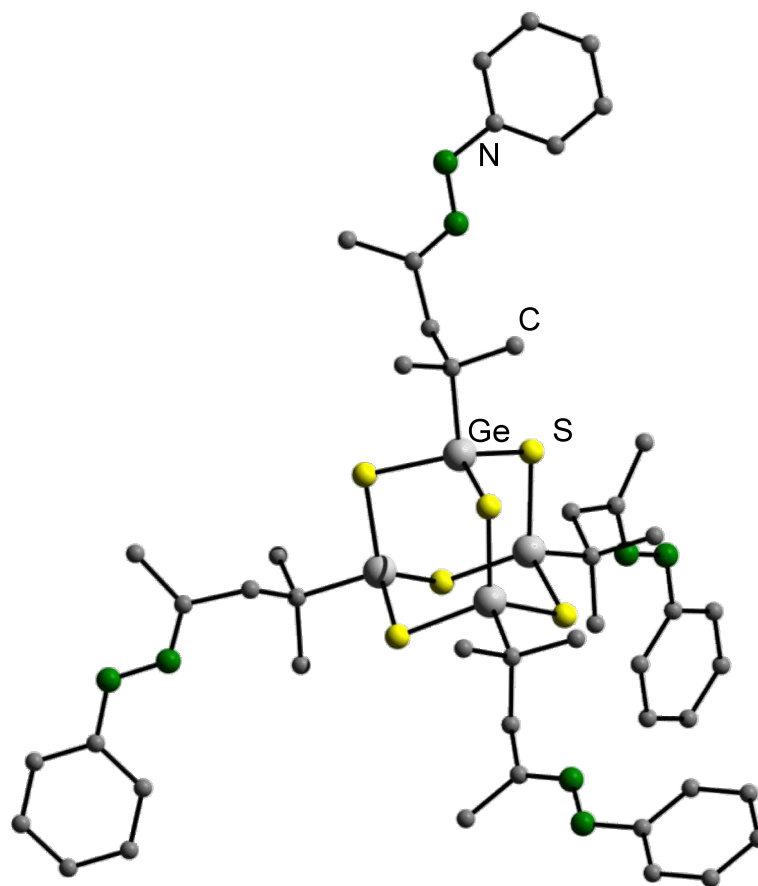


Abb. 8 *Molekülstruktur eines Phenylhydrazonderivats als Beispiel für funktionalisierte Germaniumsulfid-Cluster^[22] (ohne Wasserstoffatome abgebildet).*

Neben organischen Derivatisierungen eignen sich Germaniumsulfid-Cluster aufgrund ihrer relativ hohen thermischen Stabilität auch als Edukt für die bereits zuvor erwähnten Solvothermalsynthesen. Ein eindrucksvolles Beispiel stellt die Umsetzung eines säurefunktionalisierten Germaniumsulfid-Clusters (Abb. 7 rechts) mit Mangansalzen dar. So konnte, ebenfalls im Arbeitskreis *Dehnen*, das erste Hybridnetzwerk^[23] mit Tetrelchalkogeniden erzeugt werden. Unter Strukturerhalt des anorganischen Käfigs konnte ein Mn^{2+} verbrücktes Salz dargestellt werden, welches neben struktureller Einzigartigkeit durch das Hybridnetzwerk auch eindimensionale antiferro magnetische Eigenschaften entlang der, durch das Übergangsmetall besetzten, Kanäle besitzt (Abb. 9).

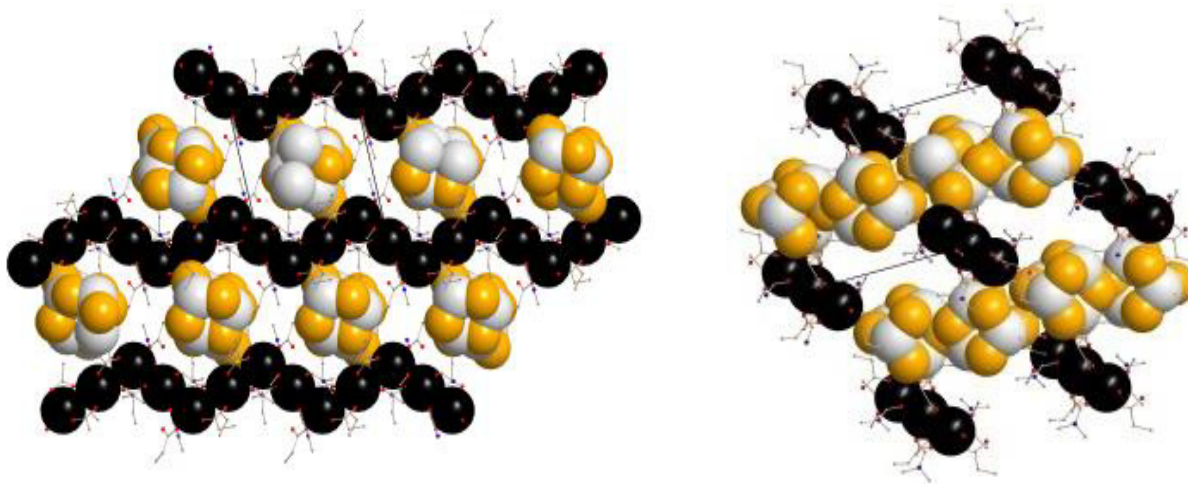


Abb. 9 *Raumfüllendes Modell eines Hybridnetzwerkes auf Basis des anionischen Germaniumsulfid-Clusters $[(\text{OOCCH}_2\text{CH}_2\text{Ge})_4\text{S}_6]^-$ (Germanium: grau; Schwefel: gelb) und Mn^{2+} -Ionen (schwarz).^[23]*

1.3.2 Organisch funktionalisierte Tetrelselenid-/Tetreltellurid-Cluster

Nach wie vor sind Beschreibungen von Tetrelchalkogenid-Clustern der höheren Homologen des Schwefels außerordentlich vereinzelt und die wenigen bekannten Beispiele waren zunächst auf Nebenprodukte cyclischer, organisch funktionalisierter Germaniumchalkogenide begrenzt, Synthesen ausgehend von Organogermanium-trihalogeniden gänzlich unbekannt.

Im Rahmen der, dieser Arbeit vorangegangenen Diplomarbeit^[24] stand daher zunächst die Realisierbarkeit solcher Synthesen im Vordergrund. Aufgrund der hohen Empfindlichkeiten der Reaktionsprodukte, insbesondere gegenüber Sauerstoff und Wasser, waren die Darstellungen nicht mit den konventionellen Synthesemethoden vereinbar. Dennoch gelang es die in Abb. 7 gezeigten Thiogermanate um ihre höheren Homologen bezüglich der enthaltenen Chalkogenide zu ergänzen.

Mittels verschiedener Synthesen ausgehend von ketofunktionalisierten Organogermaniumtrihalogeniden konnten die Verbindungen **A** und **B** (Abb. 10) erhalten werden, bei denen es sich um ein Selenogermanat und ein Tellurogermanat in Analogie zu den gezeigten Thiogermanaten handelt.

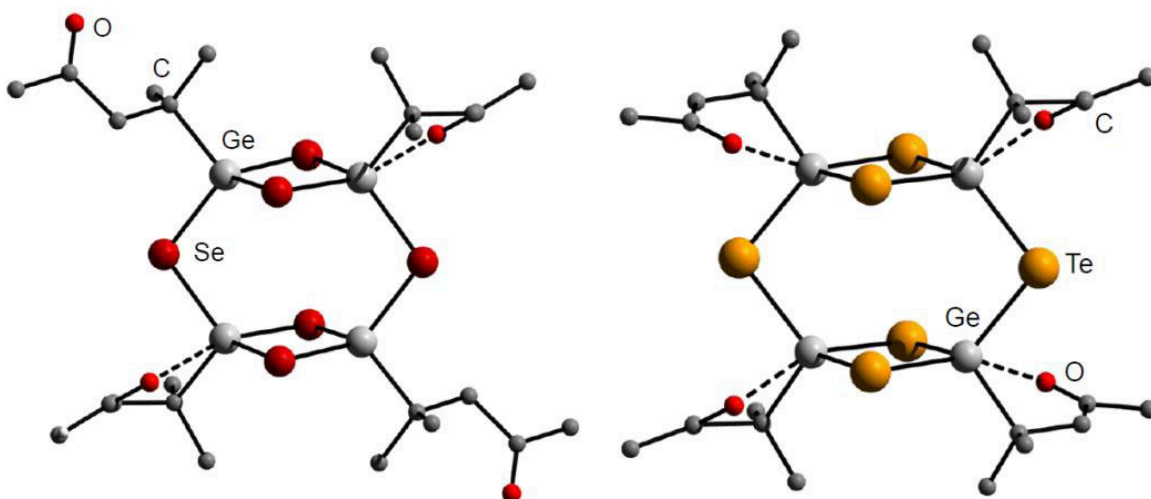


Abb. 10 Molekülstruktur ausgewählter Isomorphen: $[(\text{MeCOCH}_2\text{CMe}_2\text{Ge})_4\text{Se}_6]$ (**A**) (links) und $[(\text{MeCOCH}_2\text{CMe}_2\text{Ge})_4\text{Te}_6]$ (**B**) (rechts). Der Übersicht halber vereinfacht ohne Wasserstoffatome dargestellt.^[24]

Diese Tetrelchalkogenid-Cluster verfügen über eine Doppeldeckerstruktur und unterscheiden sich damit signifikant von dem homologen Thiogermanat, welches die thermisch stabilere Adamantanstruktur aufweist. Bedingt durch die Carbonylfunktionen der organischen Liganden zeigen **A** und **B** in ihren Kristallstrukturen eine charakteristische Rückkoordination der Sauerstoffatome an die naheliegenden Germaniumatome. Der Umfang der Rückkoordination ist abhängig vom verwendeten Lösungsmittel in den verschiedenen Isomorphen unterschiedlich stark ausgeprägt.

Darüber hinaus konnten auch höherer Tetrelchalkogenid-Cluster mit Säurefunktionalitäten erhalten werden, wobei sich eine interessante Strukturvielfalt in Abhängigkeit des Chalkogens offenbarte.

Analog zu den bereits diskutierten Schwefelverbindungen verfügt die Selen-Verbindung $[(\text{HOOCCH}_2\text{CMe}_2\text{Ge})_4\text{Se}_6]$ (**C**) über eine Adamantan-Struktur, während die tellurhaltige Verbindung $[(\text{HOCOCH}_2\text{CMe}_2\text{Ge})_4\text{Te}_5]$ (**D**) eine Noradamantan-Struktur aufweist (Abb. 11), innerhalb derer die Germaniumatome gemischtvalant in den formalen Oxidationsstufen Ge^{III} und Ge^{IV} vorliegen.

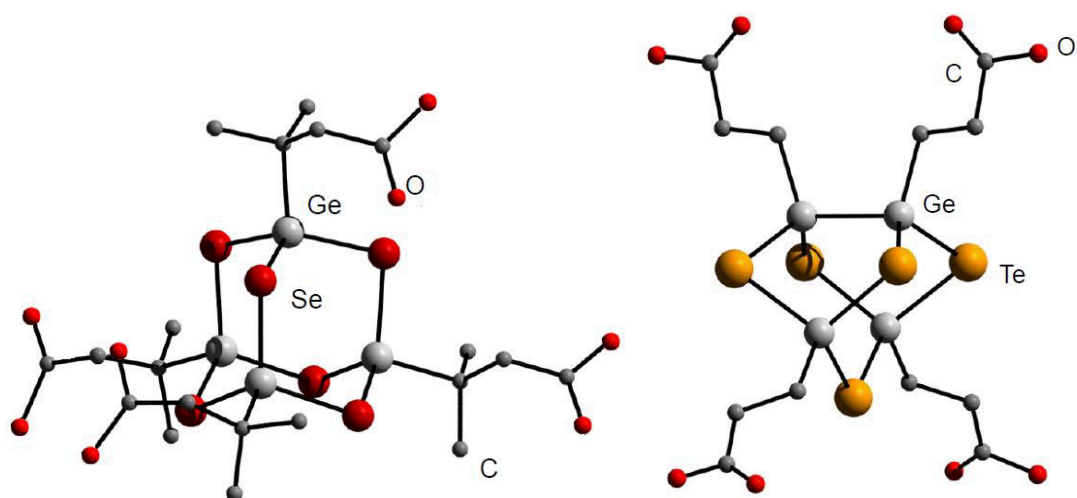


Abb. 11 Molekülstrukturen von $[(\text{HOOCCH}_2\text{CMe}_2\text{Ge})_4\text{Se}_6]$ (**C**) (links) und $[(\text{HOCOCH}_2\text{CMe}_2\text{Ge})_4\text{Te}_5]$ (**D**) (rechts). Der Übersicht halber ohne Wasserstoffatome dargestellt.^[24]

Zusammengefasst zeigt der oben gegeben Überblick eine Einordnung von Tetrelchalkogenid-Cluster in das Gebiet der anorganisch-organische Hybridverbindungen. Dieses reicht von einfachen metallorganische Netzwerken (engl.: *metal organic frameworks*, MOFs) über kovalente organische Strukturen (engl.: *covalent organic frameworks*, COFs) und Polyoxometallat basierte Metall-organische Koordinationsnetzwerke (engl.: *polyoxometallate-based metal organic framework*, POMOF) bis hin zu binären oder multinären Chalkogenidometallatclustern. Diese konnten durch die vorteilhaften kovalenten Bindungen der organischen Reste gegenüber koordinativen Bindungen in den zuvor genannten Clustern und Netzwerken durch binäre und ternäre Tetrelchalkogenid-Cluster ergänzt werden. Die Suche nach alternativen organischen Gruppen, welche einfache organische Reaktionen unter milden Bedingungen ermöglichen und somit für die Synthese von Hybridverbindungen und -netzwerken geeignet sind, sollten dabei im Vordergrund stehen. Insbesondere im Bereich der Synthese von Selenido-/Telluridotetrelat-Cluster konnten bis heute nur vereinzelt positive Forschungsergebnisse verzeichnet werden.

2 Motivation und Aufgabenstellung

Nachdem in der vorangegangenen Diplomarbeit bereits die Frage nach der Realisierbarkeit von organisch funktionalisierten Chalkogenidogermanaten höherer Homologen positiv beantwortet wurde, war zunächst die Reproduktion, ausführlichere Charakterisierung, sowie weiterreichende quantenchemische Untersuchungen der erhaltenen Ergebnisse Ziele dieser Arbeit.

Zusätzlich zu den bisher umgesetzten funktionellen Gruppen in $[(R^fT)_xE_y]$ ($T = \text{Ge, Sn}$, $E = \text{S, Se, Te}$), namentlich Mesityloxid (R^1) und Acrylsäure (R^2), sollten im Rahmen dieser Dissertation weitere reaktive Gruppen (R^f) in die organischen Substituierten eingeführt, sowie deren Auswirkung auf die Käfigstruktur untersucht werden. Der Plan umfasste Carbonsäurederivate (Ester, Anhydride, Aldehyde, Amide und Nitrile) sowie multifunktionelle Edukte. Diese sollten mit geeigneten Quellen für Chalkogenatome (S, Se, Te) in binäre und ternäre Komplexe $[(R^fT)_xE_y\ddot{U}M_z]$ ($\ddot{U}M = \text{Übergangsmetall}$) überführt werden.

Es sollten ferner die etablierten Synthesemethoden optimiert werden, da die bislang verwendete Syntheseroute, ausgehend von Trichlororganotetrelaten nach Funktionalisierung und Chalkogen besonders bei Homologen von Zinn und/oder Schwefel nur wenig analysenreine Produkte lieferten und somit unzureichend für eine gezielte Folgechemie geeignet erschien. Hierzu sollte der Schwerpunkt auf alternativen Chalkogenid-Quellen und drastischeren p,T -Bedingungen liegen.

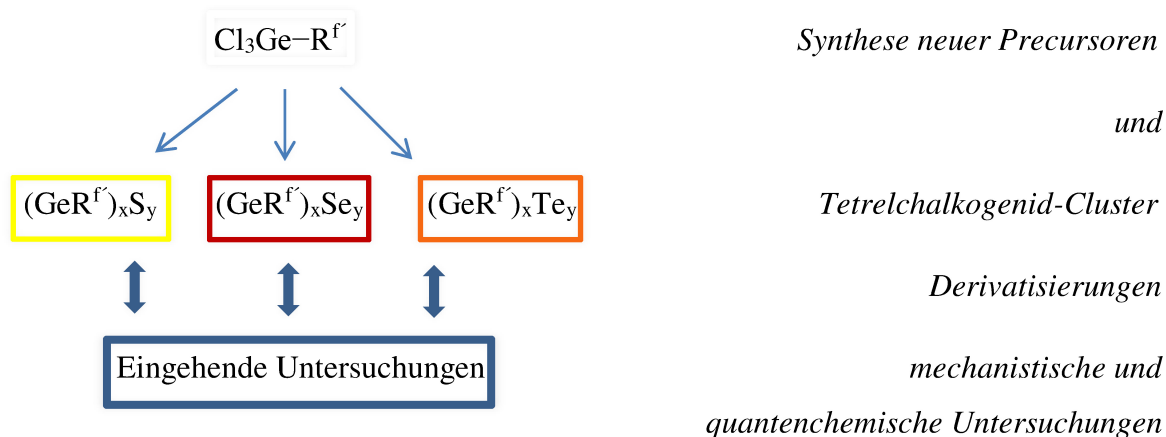


Abb. 12 Geplante Arbeiten auf dem Gebiet der Tetrelchalkogenid-Cluster

3 Ergebnisse und Diskussion

3.1 Cluster mit neuen Liganden / Elementkombinationen

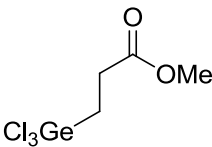
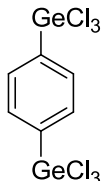
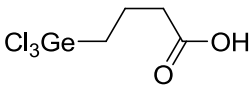
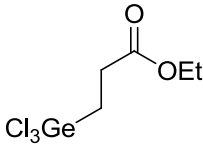
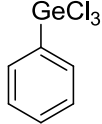
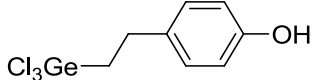
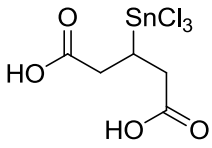

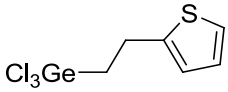
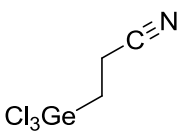


Für die Synthese organisch funktionalisierter Tetrelchalkogenid-Cluster sind besonders Organogermaniumtrihalogenide geeignet, da diese die organische Funktionalität des Cluster bereitstellen und durch Umsetzungen mit Alkalimetallchalkogeniden den direkten Zugang zu den zugehörigen Cluster ermöglichen. Ferner ist durch den Austausch des verwendeten Chalkogenids ausgehend von einer einzigen Vorläuferverbindung eine Vielzahl von Clustern zugänglich.

Aufgrund der Verwendung von ausschließlich unreaktiven Resten (z.B. Alkylresten) in der bekannten Literatur, sowie der Limitierung der Vorarbeiten im Arbeitskreis auf zwei bestimmte organische Funktionalitäten (R^1 = Derivat in 3-Position des Mesityloxid und R^2 = Derivat in 3-Position der Acrylsäure), standen zunächst weitere Forschungsarbeiten zu geeigneten Organogermaniumtrihalogeniden im Fokus dieser Arbeit. Da die Knüpfung der Germanium-Kohlenstoff-Bindung weit weniger erforscht ist als die entsprechenden Reaktionen der Siliziumanaloga^[25], bildeten mechanistische Untersuchungen einen wichtigen Bestandteil dieser Arbeit.

3.1.1 Precursorsynthesen

Zur Realisierung der Darstellung von Organogermaniumtrihalogeniden existieren im Wesentlichen drei Verfahrensweisen, die im Folgenden näher ausgeführt werden sollen: Hydrogermylierung^[26], Transmetallierung^[27] und Insertion^[28] in eine Kohlenstoff-Halogen-Bindung. Eine Übersicht der erhaltenen Produkte in Abhängigkeit der verwendeten Synthesemethode liefert Tab. 1.

Tab. 1 *Übersicht der in dieser Arbeit synthetisierten Precursoren in Abhängigkeit von der zugrundeliegenden Synthesemethode.*

Hydrogermylierung	Transmetallierung	Insertion von GeCl_2
$\text{Cl}_3\text{Ge}-\text{R}^3 = \text{Verbindung 1}$ 	$\text{Cl}_3\text{Ge}-\text{R}^7 = \text{Verbindung 5}$ 	$\text{Cl}_3\text{Ge}-\text{R}^9 = \text{Verbindung 7}$ 
$\text{Cl}_3\text{Ge}-\text{R}^4 = \text{Verbindung 2}$ 	$\text{Cl}_3\text{Ge}-\text{R}^8 = \text{Verbindung 6}$ 	$\text{Cl}_3\text{Ge}-\text{R}^{10} = \text{Verbindung 8}$ 
$\text{Cl}_3\text{Sn}-\text{R}^5 = \text{Verbindung 3}$ 		$\text{Cl}_3\text{Ge}-\text{R}^{11} = \text{Verbindung 9}$ 
$\text{Cl}_3\text{Ge}-\text{R}^6 = \text{Verbindung 4}$ 		

Hydrogermylierung

Einen direkten Zugang zu Organogermaniumtrihalogeniden liefert die Hydrogermylierung einer reaktiven Doppelbindung, wobei meist α,β -ungesättigte Carbonylverbindungen verwendet werden, welche den Reaktionsverlauf durch positive Interaktionen der Carbonylfunktion mit Trichlorgerman (HGeCl_3) begünstigen.^[26]

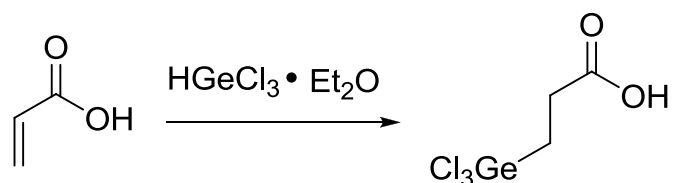


Abb. 13 Hydrogermylierung am Beispiel von Acrylsäure.

Hierbei kann Trichlorgerman *in situ* durch HCl-saure, wässrige Umsetzung von Germaniumtetrachlorid (GeCl_4) mit einem geeigneten Reduktionsmittel (z.B. Natriumhyphosphit) erzeugt werden. Es kann dann in dieser Form oder als stabiler Trichlorgerman-Ether-Komplex ($\text{HGeCl}_3 \cdot 2 \text{Et}_2\text{O}$) mit der α,β -ungesättigte Carbonylverbindungen umgesetzt werden. Letztere Methode führt zu deutlich besseren Ausbeuten, sowie einer erhöhten Reinheit der Produkte, weshalb in den folgenden Synthesen stets wasserfrei gearbeitet wurde. Diese Vorgehensweise führte häufig bereits beim Entfernen des Lösungsmittels zu kristallinen Produkten und ermöglichte erstmalig eine Einkristallstrukturanalyse des mit R^1 funktionalisierten Organogermaniumtrihalogenides $\text{Cl}_3\text{GeCMe}_2\text{CH}_2\text{COMe}$ **E** (s. Vorarbeiten^[21,24]).

Die zur orthorhombischen Raumgruppe *Pbca* gehörigen Kristalle besaßen die Zellparameter $a = 12.8220(14) \text{ \AA}$, $b = 12.7562(10) \text{ \AA}$, $c = 13.4297(10) \text{ \AA}$ bei einem Volumen von $2196.56(34) \text{ \AA}^3$. Im Folgenden ist die Molekülstruktur in Abb. 15 illustriert sowie ausgewählte Abstände in Tab. 2 aufgeführt.

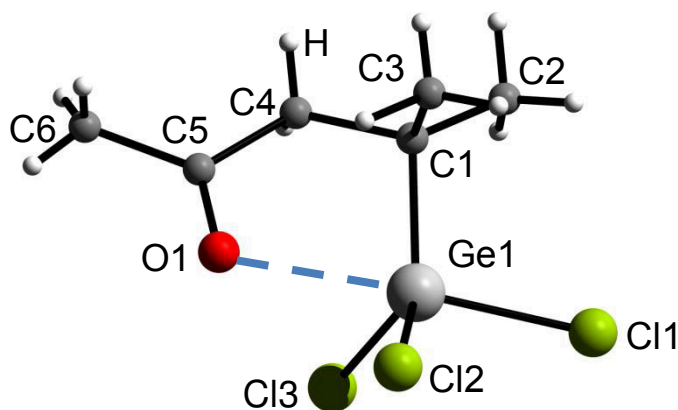


Abb. 14 Molekülstruktur von $\text{Cl}_3\text{GeCMe}_2\text{CH}_2\text{COMe}$ (*E*) ($\text{Cl}_3\text{Ge}-R^I$).

Bedingt durch die Rückkoordination zwischen dem Carbonylsauerstoffatom und dem Germaniumatom ist die Koordinationsphäre an letzterem deutlich erhöht, sodass eine verzerrt, trigonal planere Geometrie entlang der O...Ge–Cl1-Achse mit einem Winkel von $177.246(2)^\circ$ und Koordinationszahl (engl.: *coordination number* CN) 5 an Ge entsteht. Diese Geometrie äußert sich in leicht gestreckten Ge–Cl-Bindungslängen (vgl. 2.004 \AA)^[29], während die elektronische Absättigung des Germaniumatoms durch das Carbonylsauerstoffatoms eine Verkürzung der Ge–C-Bindung bewirkt (vgl. Elektronegativität Ge: 2.01, C: 2.55 nach *Pauling*^[30]).

Tab. 2 Ausgewählte Abstände und Winkel in *E*.

Strukturparameter	Abstände / \AA ; Winkel / $^\circ$
Ge–C	1.9003(1)
Ge–Cl	2.1559(2)-2.2435(1)
C–C	1.4950(1)-1.5756(1)
C–O	1.1949(1)
Ge...O	2.5025(1)
C–Ge–Cl	102.947(2)-121.649(2)
Cl–Ge–Cl	97.256(2)-110.746(2)

Die Hydrogermylierung selbst erfolgt via Cycloaddition über eine sechsgliedrige Zwischenstufe und liefert hoch selektiv das Anti-Markovnikov-Produkt. Die β -ständige Carbonylgruppe hat zweierlei Effekte: zum einen ermöglicht sie die Koordination des

Protons und beschleunigt so die Bildung der Zwischenstufe, zum anderen erhöht sie die positive Partialladung des terminalen Kohlenstoffatoms, welches die Ausbildung der Ge-C-Bindung begünstigt.

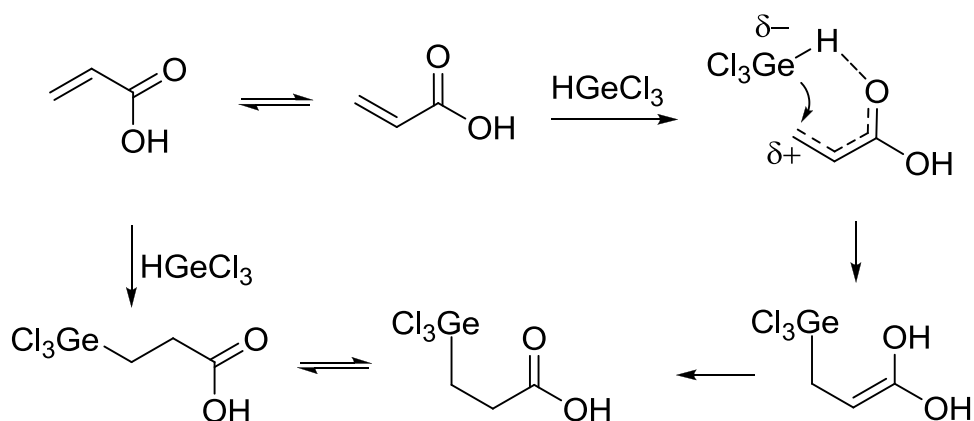


Abb. 15 *Vorgeschlagener Mechanismus^[26] zur Hydrogermylierung α,β -ungesättigte Carbonylverbindungen am Beispiel von Acrylsäure. Das Carbonylsauerstoffatom koordiniert an das Proton des Trichlorgerman und schwächt dabei die Ge-H-Bindung. Zusätzlich wird die δ^+ -Partialladung der β -Position erhöht. Das Germaniumatom greift diese Position nukleophil an und durch Protonentransfer wird das Organogermaniumtrihalogeniden erhalten.*

Alternativ wurde auch die Möglichkeit einer 1,2-Addition^[31] mit GeCl_2 als Reaktand diskutiert. Aufgrund des Gleichgewichtes $\text{GeCl}_2 + \text{HCl} \rightleftharpoons \text{HGeCl}_3$, befindet sich im Reaktionsgemisch stets eine signifikant größere Menge GeCl_2 , welches aufgrund der carbenartigen Eigenschaften eine Addition an C-C-Doppelbindungen ermöglicht.

Die Reaktion von 1,3-Butadien mit Trichlorgerman (welches innerhalb des Reaktionsgemisches partiell als Germaniumdichlorid und Hydrochlorid vorliegt) (Abb. 16) legt diesen Weg nahe, da hierbei 1,1-Dichlorgermancyclopenten gebildet wird.

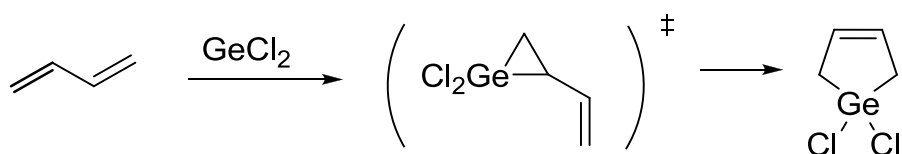


Abb. 16 *Synthese von 1,1-Dichlorgermacyclopenten durch Addition von GeCl_2 an das π -System von 1,3-Butadien.^[32]*

Für ein besseres Verständnis der Hydrogermylierungsreaktion, der beteiligten Reaktanden und des zugrundeliegenden Mechanismus (1,2-Addition vs. Cycloaddition) wurde die Synthese der Germaniumtrihalogenide variiert. Hierbei wurde zunächst Acrylsäure mit dem Komplex $[\text{GeCl}_2 \cdot \text{Dioxan}]$ unter Rückfluss erhitzt und anschließend mit einer etherischen Lösung von Chlorwasserstoff versetzt.

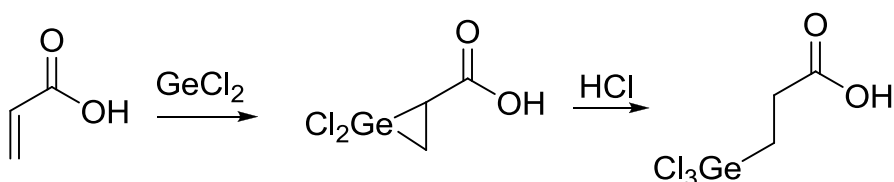


Abb. 17 *Addition von GeCl_2 und HCl an eine terminale Doppelbindung.*

Die Reaktion lieferte neben Polyacrylsäure jedoch nicht das gewünschte Produkt, sondern 3-Chlorpropansäure mit moderaten Ausbeuten. Bei einer Wiederholung der Vorgehensweise, jedoch unter Verwendung des Cäsiumsalzes des $[\text{GeCl}_3]^-$ -Anionen entstand eine Suspension, welche nach Zugabe von HCl (1 M in Et_2O) aufklart und das gewünschte Organogermaniumtrihalogenid in hohen Ausbeuten lieferte. Dieses Verhalten lässt sich auf die Generierung von Trichlorgerman sowie eine Cycloaddition gemäß Abb. 15 zurückführen und spricht gegen GeCl_2 als aktiven Reaktanden.

Eine Übersicht der mittels Hydrogermylierung dargestellten Verbindungen findet sich in Abb. 18.

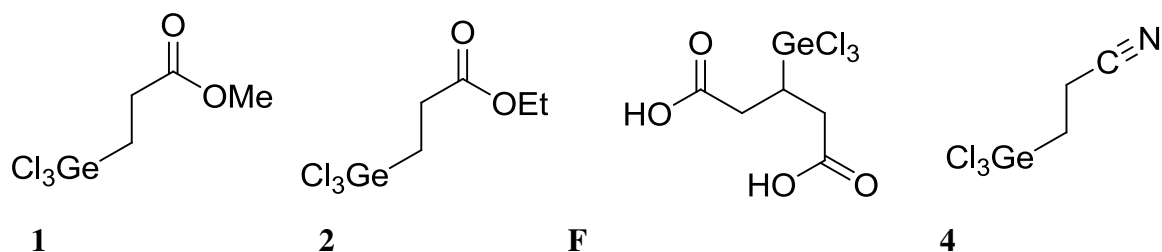


Abb. 18 *Organogermaniumtrihalogenide ($\text{Cl}_3\text{Ge}-\text{R}^f$), die im Rahmen dieser Arbeit mittels Hydrogermylierung dargestellt werden konnten. Im Folgenden werden die Bezeichnungen R^3 = Derivat in 3-Position des Propionsäuremethylester (**1**), R^4 = Derivat in 3-Position des Propionsäureethylester (**2**), R^5 = Derivat in 3-Position der Dipropionsäure (**F**) sowie R^6 = Derivat in 3-Position des Propannitril (**4**) zur Benennung der endständigen funktionellen Gruppen verwendet.*

Eine umfassende Charakterisierung, der bei Raumtemperatur flüssigen Verbindungen $\text{Cl}_3\text{GeCH}_2\text{CH}_2\text{COOMe}$ (**1**) und $\text{Cl}_3\text{GeCH}_2\text{CH}_2\text{COOEt}$ (**2**) gelang mittels $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ -NMR-Spektroskopie, Massenspektrometrie und Elementaranalyse. Im Falle der Verbindungen $\text{Cl}_3\text{GeCH}(\text{CH}_2\text{COOH})_2$ (**F**) und $\text{Cl}_3\text{GeCH}_2\text{CH}_2\text{CN}$ (**4**) konnte die Analytik zusätzlich um eine Einkristallstrukturanalyse ergänzt werden. Bezüglich der Kristallstruktur von **F** sei an dieser Stelle auf eine neuere Publikation der Arbeitsgruppe *Mahboob*^[33] verwiesen, welche sich ebenfalls mit der Synthese von Trichlorgermaniumorganylen beschäftigt.

Aufgrund der fundierten Erfahrung im Umgang mit Zinnorganylen im Arbeitskreis *Dehnen* und des hohen sterischen Anspruchs des organischen Liganden R^5 wurde im Falle der Verbindung $\text{Cl}_3\text{SnCH}(\text{CH}_2\text{COOH})_2$ (**3**) die Arbeit um ein Zinnorganyl erweitert, welches ebenfalls über eine Einkristallstrukturanalyse charakterisiert werden konnte. Hierbei wurde mit den Zellparameter $a = 11.340(3) \text{ \AA}$, $b = 14.249(4) \text{ \AA}$, $c = 7.527(2) \text{ \AA}$ und $V = 1216.2(6) \text{ \AA}^3$ ein Einkristall der orthorhombischen Raumgruppe *Pnma* bestimmt. Eine Molekülstruktur der Verbindung **3** ist in Abb. 19 illustriert, ausgewählte Abstände und Winkel sind Tab. 3 zu entnehmen. Mechanistisch entspricht die Hydrostannylierung einer Hydrogermylierung (vgl. Abb. 15), weshalb an dieser Stelle nicht detailliert darauf eingegangen werden soll.

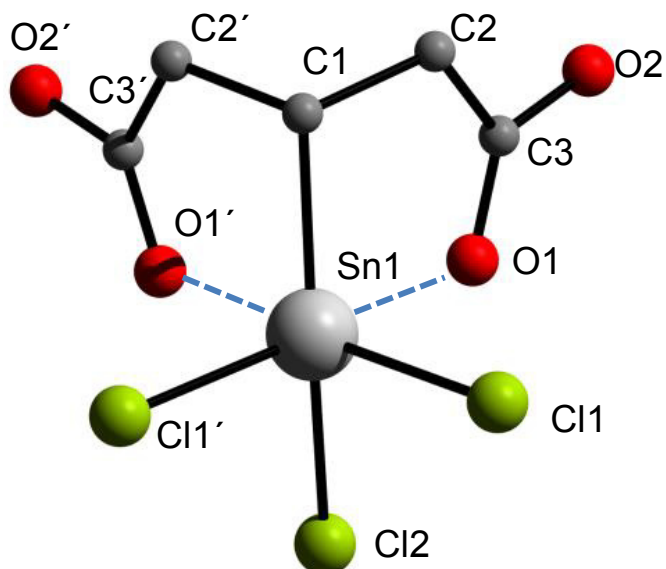


Abb. 19 Molekülstruktur von $\text{Cl}_3\text{SnCH}(\text{CH}_2\text{COOH})_2$ (**3**) (Der Übersicht halber ist die Abbildung ohne Wasserstoffatome).

Tab. 3 Ausgewählte Abstände und Winkel in Verbindung **3**.

Strukturparameter	Abstände / Å ; Winkel / °
Sn1–C1	2.167(7)
Sn–Cl	2.3702(18)-2.4175(13)
C1–Sn1–O1	79.51(16)
O1–Sn1–O1'	83.95(18)
C1–Sn1–Cl1	157.87(19)
O1–Sn1–Cl1	84.09(9)
C1–Sn1–Cl2	101.78(12)
O1–Sn1–Cl2	88.56(10)
Cl1–Sn1–Cl2	92.51(5)
Cl2'–Sn1–Cl2	98.78(7)

Innerhalb der zentrosymmetrischen Kristallstruktur dominieren intramolekulare Wechselwirkungen. Die einzelnen Moleküle liegen isoliert vor und alle Zinnatome verfügen über eine CN von 6 in quadratisch pyramidalen Anordnung, wobei der mit starken Wechselwirkungen korrelierende Sn...O-Abstand 2.2707(4) Å beträgt.

Im Gegensatz hierzu dominieren intermolekulare Wechselwirkungen zwischen den Carbonsäuren im Festkörper der Verbindung **F**.^[33] Innerhalb der Ketten und Schichtstruktur sind alle Germaniumatome nahezu perfekt tetraedisch von drei Chlorsubstituenten und dem organischen Rest umgeben.

Ausgehend von Arylnitril gelang mit der Synthese von Verbindung **4** eine Ergänzung der organischen Liganden um eine weitere funktionelle Einheit. Hierbei lag nach Sublimation des Reaktionsgemisches im Hochvakuum Verbindung **4** als klare Flüssigkeit vor, welche, bedingt durch den hohen Schmelzpunkt unterhalb von 14 °C in Form von Einkristallen erhalten werden konnte. Die monoklinen Kristalle beinhalten zwei Formaleinheiten der Verbindung **4** pro Elementarzelle und gehören aufgrund der Zellparameter $a = 6.1535(12) \text{ \AA}$, $b = 6.8854(14) \text{ \AA}$, $c = 9.4290(19) \text{ \AA}$, $\beta = 105.59(3)^\circ$, $V = 384.79(322) \text{ \AA}^3$ zur Raumgruppe $P2_1/m$.

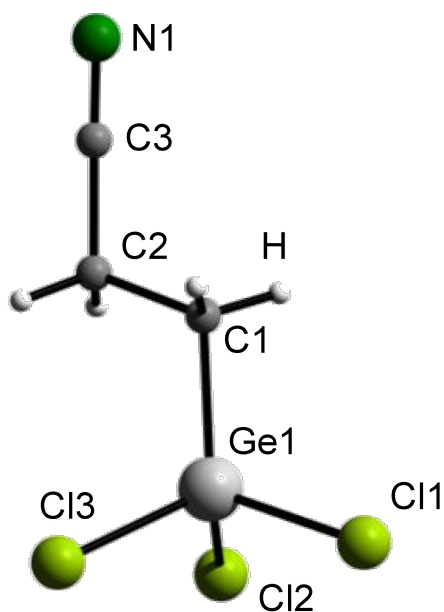


Abb. 20 *Molekülstruktur von $\text{Cl}_3\text{GeCH}_2\text{CH}_2\text{CN}$ (**4**).*

Eine Zusammenfassung ausgewählter Abstände und Winkel sin Tab. 4 zu entnehmen.

Tab. 4 *Ausgewählte Abstände und Winkel in der Kristallstruktur von 4.*

Strukturparameter	Abstände / Å ; Winkel / °
Ge1–Cl	1.9364(6)
Ge–Cl	2.1237(3)-2.1265(3)
C–C	1.4784(4)-1.5318(3)
C3–N1	1.1375(3)
C–Ge–Cl	110.463(8)-112.483(5)
Cl–Ge–Cl	106.495(2)-107.306(4)

Ein Vergleich der Bindungslängen innerhalb der Kristallstruktur von **4** mit in der Literatur beschriebenen Angaben für Ge–Cl / Ge–C–Einfachbindungen (2.150 Å / 2.004 Å)^[29,34] zeigt eine unerhebliche Verkürzung der Bindungslänge. Im Falle der C≡N-Dreifachbindung ist die Abweichung mit publizierten Bindungslängen (C–C≡N 1.137 Å, C_{ar}–C≡N 1.138 Å)^[35] deutlich geringer.

Über die Hydrogermylierung α,β -ungesättigter Carbonylverbindungen hinaus sind wenige Literaturbeispiele für die Reaktion einfacher terminaler Alkene mit Germaniumverbindungen bekannt. Charakteristisch sind jedoch geringe Ausbeuten, sowie eine Begrenzung der Synthese auf drastischen *p,T*-Bedingungen.^[36] Die Reaktion verläuft hierbei ebenfalls nach der Markovnikov-Regel, die Bildung des Produktes erfolgt jedoch über eine viergliedrige Zwischenstufe.

Transmetallierung

Neben Hydrotetrylierungsreaktionen finden sich in der Literatur auch Beispiele für die Transmetallierung geeigneter metallorganischer Lithium-, Quecksilber- oder Grignardverbindungen zur Bildung der Organotetreltrihalogenide. Im Rahmen dieser Arbeit konnten analog hierzu erstmals die Verbindungen $\text{Cl}_3\text{Ge}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{GeCl}_3$ (**5**) und $\text{Cl}_3\text{Ge}-\text{C}_6\text{H}_5$ (**6**) synthetisiert und somit das Spektrum an organischen Gruppen um R^7 und R^8 erweitert werden. Da es sich hierbei im Gegensatz zu R^1-R^6 nicht um reaktive funktionelle Gruppen handelt, lag der Fokus dieses Abschnittes auf der Etablierung einer weiteren anwendbaren Methode zur Generierung von Organogermanium-trihalogeniden (s. Abb. 21).

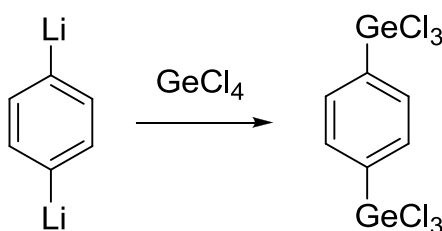


Abb. 21 *Transmetallierung von 1,4-Dilithiumbenzol mit GeCl_4 zum 1,4-Trichlorogermaniumbenzol **5**.*

In einigen Beispielen, in denen Germaniumtetrachlorid im Überschuss verwendet wird, ist die Transmetallierung eine sehr effiziente Methode. Jedoch führte diese Reaktionsführung verstärkt zur Synthese zwei- oder dreifach organosubstituierter Germaniumchloride, welche sich aufgrund stark ähnelnder Siedepunkte nur unzureichend separieren ließen. Im Gegensatz zu Zinnorganylen, bei denen die Überführung in Organozinntrihalogeniden mittels *Kocheshkov*-Redistribution möglich ist, lässt sich diese Problematik, die zu unerwünschten Nebenprodukten führt, bei Transmetallierungen mit Germanium nicht lösen. Trotz der Verwendung von starken Verdünnungen und langsamer Zugabe des Germaniumtetrachlorids entstehen diorganosubstituierte Germaniumchloride in größeren Mengen, welche sich nur schwer destillativ voneinander trennen lassen. Im Falle der Synthese von $\text{Cl}_3\text{Ge}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{GeCl}_3$ (**5**) betrug die Ausbeute 11 % (gemäß ^1H -NMR, bezogen auf Eduktsignale), während bei der Synthese von $\text{Cl}_3\text{Ge}-\text{C}_6\text{H}_5$ (**6**) trotz eines deutlichen Überschusses an

Germaniumtetrachlorid 92 % des Reaktionsgemisches zwei- und dreifach organosubstituierten Nebenprodukten zuzuordnen sind. Eine Bestimmung der Ausbeute belief sich auf < 5 %.

Aufgrund dieser, für die Synthese von Tetrelchalkogenid-Clustern ungeeigneten Nebenprodukte und den zusätzlich geringen Ausbeuten, bereits bei unreaktiven organischen Gruppen, wurde im Folgenden darauf verzichtet, weitere Transmetallierungsreaktionen durchzuführen und bevorzugt auf andere Methoden zurückgegriffen.

Insertion von GeCl_2 in eine Kohlenstoff-Halogen-Bindung

Einen weiteren Zugang zu Organogermaniumtrihalogeniden stellt die Insertion eines Germaniumdihalogenid in eine Kohlenstoff-Halogen-Bindung dar, wobei aus ökonomischen Gründen besonders GeCl_2 sowie GeBr_2 Verwendung in der Literatur finden.^[28]

Als deutlichster Vorteil der Methode sei hierbei der Verzicht auf α,β -ungesättigte Carbonylverbindungen hervorzuheben. Dadurch wird eine Variation der Kettenlänge zwischen Germaniumatom und der funktionellen Gruppe ermöglicht. In Folgereaktionen kann somit der Einfluss des organischen Liganden auf die zugrundeliegende Käfigstruktur des Germaniumchalkogenid-Cluster bei gleichen funktionellen Gruppen, aber variablen Kettenlängen eingehender untersucht werden.

Im Fall von Verbindung **7**, gelang die Synthese durch die Umsetzung einer Schmelze des stabilen $[\text{GeCl}_2 \cdot \text{Dioxan}]$ -Komplexes mit 4-Chlorbuttersäure in einer für Folgereaktionen geeigneten Ausbeute von 24%.

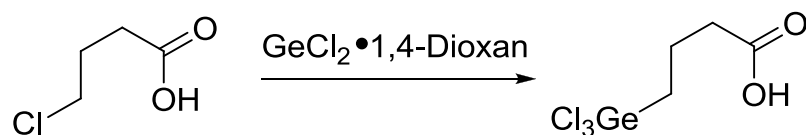


Abb. 22 *Insertion von GeCl_2 am Beispiel von 4-Chlorbutansäure.*

Aufgrund des relativ hohen Schmelzpunktes des Germaniumdichlorid-Komplexes ($> 100^\circ\text{C}$) und der hohen Reaktionszeit ($\leq 15\text{h}$) eigneten sich besonders thermisch stabile chloresubstituierte Reagenzien. Aufgrund sehr ähnlicher Laufeigenschaften ist zudem eine Reinigung des Reaktionsgemisches nur mittels Destillation möglich. Dementsprechend sind die Produktausbeuten stark limitiert (Verbindung **8**: 13%, Verbindung **9**: 4%). Eine Übersicht der erfolgreich charakterisierten Produkte ist Abb. 23 zu entnehmen.

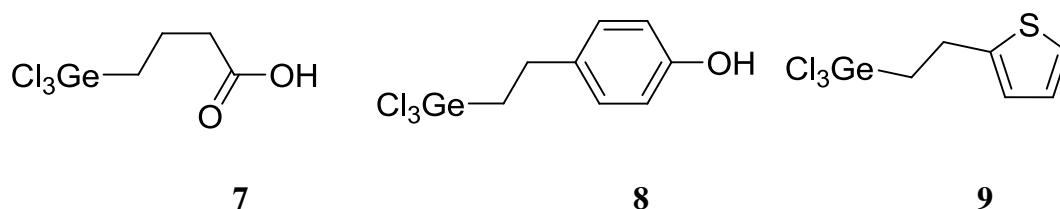


Abb. 23 *Übersicht über die mittels Insertion von GeCl_2 in eine C–Cl-Bindung erhaltenen Verbindungen 4-(Trichlorgermanium)butansäure (7), 4-(2-(Trichlorgermanium)ethyl)phenol (8) und 2-Trichlorgermaniumthiophenylethan (9).*

Mittels einer modifizierten Vorschrift nach *Ehrlich*^[38] konnten die Vorstufen zu den Verbindungen **8** und **9** durch die Derivatisierung von Hydroxyverbindungen zu Chlorsubstituenten dargestellt werden. Diese konnten klassisch organisch aufgearbeitet und mittels Säulenchromatographie über Kieselgel gereinigt werden. Die Zugabe zu einem frisch dargestellten $[\text{GeCl}_2 \cdot 1,4\text{-Dioxan}]$ -Komplex erfolgte lösungsmittelfrei in einer Schlenkapparatur, entsprechend der allgemeinen Vorschrift nach *Turner*^[39], wobei Reaktionsdauer und Temperatur für die verwendeten funktionellen Gruppen optimiert wurden.

3.1.2 Clustersynthesen

Alle im Rahmen dieser Arbeit vorgestellten Cluster wurden durch eine Umsetzung der oben genannten Organotetreltrichloride mit Alkalimetallchalkogeniden synthetisiert. Hierbei wurde stets eine der folgenden Reaktionsbedingungen gewählt:

- Eine Acetonlösung des Germaniumtrichlorids wurde tropfenweise unter Rühren bei Eiskühlung zu einer Lösung von 1.5 eq $\text{Na}_2\text{S} \cdot \text{H}_2\text{O}$ in einem Wasser/Aceton-Gemisch hinzugegeben, das entstehende Präzipitat nach maximal 5 h abfiltriert, mit Wasser gewaschen und getrocknet.^[21]
- Im Falle von wasserempfindlichen organischen Gruppen wurde eine THF- bzw. Acetonlösung mit einer Emulsion von Na_2S im selben Lösungsmittel für etwa 24 h gerührt und das Rohprodukt durch Trocknen der zuvor abfiltrierten Reaktionslösung gewonnen
- Bei der Verwendung von Alkalimetallseleniden und -telluriden wurden diese in flüssigem Ammoniak vorgelegt und langsam mit einer Lösung des Organogermaniumtrichlorids in Tetrahydrofuran versetzt. Nach etwa 12 h Rühren wurde der Ammoniak entfernt, die verbleibende Lösung abfiltriert und das Rohprodukt durch Entfernen des Lösungsmittels isoliert.^[24]

Diese Vorgehensweise führte zu dem in Abb. 24 gezeigten Reaktionsverlauf. Aufgrund der in den Vorarbeiten gewonnenen Erfahrungen bezüglich der Empfindlichkeit, wurden die Synthesen, sowie die anschließende Kristallisation zunächst unter Lichtausschluss durchgeführt.

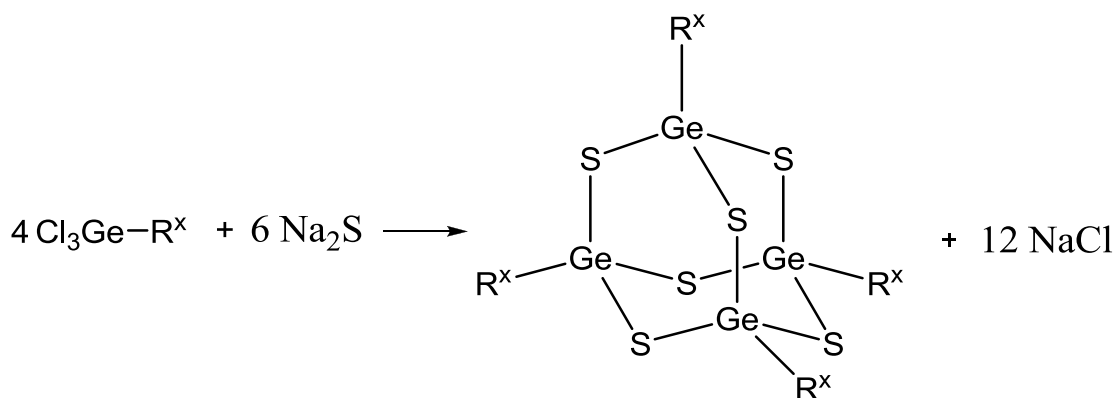


Abb. 24 Schematische Illustrierung der Synthese eines Germanium-Schwefel-Clusters.

Tetrelchalkogenid-Cluster mit sterisch anspruchsvollen Liganden

Zu Beginn der Erforschung neuer organisch funktionalisierter Tetrelchalkogenid-Cluster sollte besonders die Auswirkung eines sterisch anspruchsvolleren Liganden (R^5) auf die Käfigmodifikation in den erhaltenen Produkten untersucht werden. Hierfür stellten die Verbindungen **F** und **3** geeignete Ausgangsverbindungen dar, welche direkte Vergleiche zu bereits publizierten Verbindungen ermöglichten.

Unter Eiskühlung konnte eine Lösung der Verbindung **3** in Aceton durch Zugabe von 1.5 Äquivalenten $Na_2S \cdot 9 H_2O$ in einem Wasser/Aceton-Gemisch in den Komplex $[NaH_5[(OOCCH_2)_2CHSn]_3S_4 \cdot 3.27(CH_3OH) \cdot 2(C_4H_8O)]$ (**10**·3.27(CH_3OH)·2(C_4H_8O)) überführt werden, welcher über eine für Organothiostannan-Cluster typische Defektheterocubanstruktur verfügt. Triklin Kristalle der Raumgruppe $P\bar{1}$ mit $a = 12.740(3) \text{ \AA}$, $b = 12.868(3) \text{ \AA}$, $c = 15.761(4) \text{ \AA}$, $\alpha = 71.06(3)^\circ$, $\beta = 83.29(3)^\circ$, $\gamma = 63.86(3)^\circ$, $V = 2192.9(9) \text{ \AA}^3$ wurden durch Übersichten der Reaktionslösung mit *n*-Pentan erhalten.

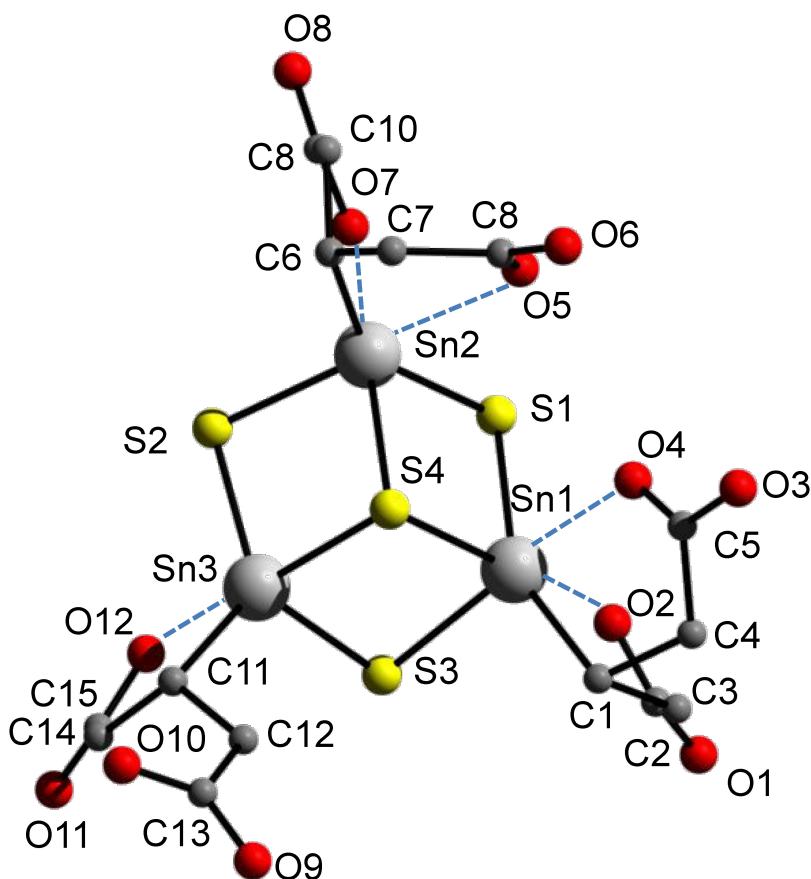


Abb. 25 Molekülstruktur von $[NaH_5[(OOCCH_2)_2CHSn]_3S_4]$, ohne Wasserstoffatome und Fehlordnung.

Tab. 5 Ausgewählte Abstände und Winkel in Verbindung **10**.

Strukturparameter	Abstände / Å ; Winkel / °
Sn–C	2.045(13)-2.199(9)
Sn–S	2.215(7)-2.597(3)
Sn...O	2.216(7)-2.435(3)
C–Sn–O	82.6(4)
C–Sn–S	99.5(3)-146.1(3)
O–Sn–S	87.5(2)-90.20(18)
S–Sn–S	89.17(9)-104.62(12)

Aufgrund der für Zinnorganyle typischen Rückkoordination der Carbonylsauerstoffe an die Zinnatome, finden sich in der Kristallstruktur der Verbindung **10** keinerlei intermolekulare Wechselwirkungen zwischen den Carbonsäuregruppen. Eingehendere kristallographische Untersuchungen zeigten, dass in der Kristallstruktur der Verbindung **10** eine der sechs Carbonsäuren deprotoniert vorliegt, wobei der Ladungsausgleich über ein in der Kristallstruktur enthaltenes Na⁺-Kationen erfolgt.

Vergleiche zur ebenfalls in der Defektheterocuban-Struktur vorliegenden Verbindung [(HOOCH₂CH₂Sn)₃S₄]^[39] zeigen keine Auffälligkeiten innerhalb des Käfiggerüsts. Die in Tab. 5 aufgeführten Abstände entsprechen den Literaturangaben der Bindungslängen für Sn–S (2.405(2)-2.593(2) Å); Sn–C (2.138(5)-2.146(5) Å), nur der Sn...O-Abstand wächst im Falle der CN 6 von 2.209(4)-2.236(4) Å auf 2.435(3) Å. Hierbei bildet ein dreifach koordiniertes Schwefelatom das Zentrum des Moleküls, wobei der Sn–S-Abstand gegenüber einer Einfachbindungslänge von 2.2090 Å^[40] auf 2.593(2) Å elongiert ist.

Untersuchungen bezüglich der Elementkombinationen Ge/S sowie Ge/Se zeigten ebenfalls keine strukturellen Unterschiede bedingt durch die Verwendung eines sterisch anspruchsvollen organischen Liganden. Beide Verbindungen entsprechen ihrer Modifikation der, aus Vorarbeiten bekannten, Verbindung **C** (vgl. Kapitel 1.3.2). Sie besitzen eine Adamantanstruktur und zeigen keinerlei Rückkoordination zwischen organischer Peripherie und den Germaniumatomen.

Den Abschluss der Untersuchungen bildete die Synthese eines Bis-säurefunktionalisierten Organotelluridogermanates. Im Falle, der bereits vorgestellten Verbindung **D** (vgl. Kapitel 1.3.2) konnte erstmals eine Noradamantanstruktur beobachtet werden, welche eine Ge–Ge-Bindung aufweist und sich somit eine erhöhte räumliche Nähe der organischen Substituenten ergibt. Folglich sollte hier der sterische Einfluss am stärksten sein.

Monokline Kristalle der Raumgruppe $P2_1/n$ mit $a = 11.901(4) \text{ \AA}$, $b = 23.406(6) \text{ \AA}$, $c = 19.298(5) \text{ \AA}$, $\beta = 90.57(4)^\circ$ sowie $V = 5375(3) \text{ \AA}^3$ in denen jeweils vier Moleküle $[(\text{HOOCCH}_2)_2\text{CHGe}]_4\text{Te}_5$ der Verbindung **11** vorlagen, konnten durch Überschichtung der Reaktionslösung mit *n*-Pentan erhalten werden.

Die in Abb. 26 gezeigte Molekülstruktur der Verbindung **11** unterscheidet sich dabei nicht signifikant von Verbindung **D**. Beide Moleküle besitzen eine Noradamantanstruktur und ein Vergleich der Bindungsabstände (s. Tab. 6) zeigt keine nennenswerten Veränderungen, die über eine geringe Verlängerung der Ge–Ge-Bindung hinausginge. Ein durch den sterischen Anspruch der organischen Substituenten bedingter Einfluss auf die Struktur des anorganischen Grundgerüsts konnte somit in keinem der beobachteten Tetrelchalkogenid-Cluster festgestellt werden.

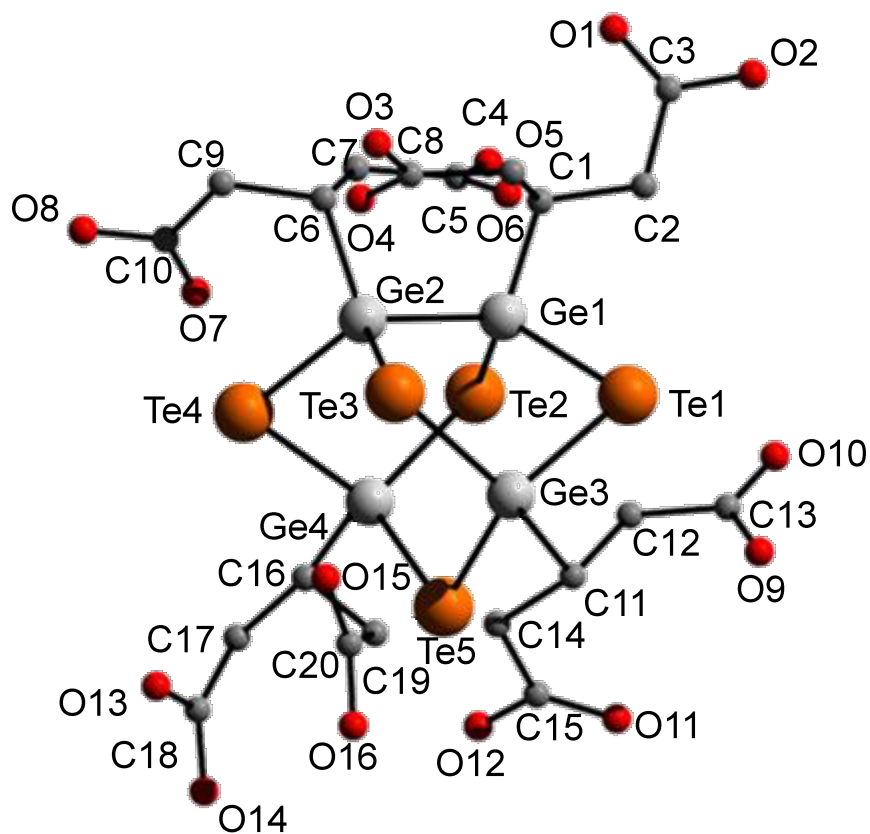


Abb. 26 Molekülstruktur der Verbindung **11**. Abbildung ohne Wasserstoffatome.

Tab. 6 Ausgewählte Abstände in Verbindung **6** und **D**^[24] im Vergleich.

Strukturparameter	Abstände / Å in 11	Abstände / Å in D
Ge–Te	2.560(3)-2.593(3)	2.555(2)-2.575(2)
Ge–Ge	2.482(4)	2.451(2)
Ge–C	1.972(18)-2.01(2)	1.979(12)-1.991(11)

Germaniumchalkogenid-Cluster mit Nitrilfunktion

Durch Umsetzung der Verbindung **4** mit $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ in einer Wasser/Aceton-Mischung gelang die Synthese des Organothiogermanates $[(\text{NCCH}_2\text{CH}_2\text{Ge})_4\text{S}_6]$ (**12**). Besonders bemerkenswert war hierbei dessen hohe Tendenz zur Ausbildung kristalliner Strukturen, welche bereits nach Beendigung der mechanischen Vermischung der Edukte zur Entstehung feiner Nadeln führte. Die farblosen tetragonalen Kristalle der Raumgruppe I 41/a (Nr. 88) verfügten über die Maße $a = 10.462(3) \text{ \AA}$, $c = 21.393(4) \text{ \AA}$ bei einem Volumen von $2341.54(105) \text{ \AA}^3$. Die folgende Abbildung 27 illustriert die Molekülstruktur der Verbindung **12**, während ausgewählte Winkel und Abstände Tabelle 7 zu entnehmen sind.

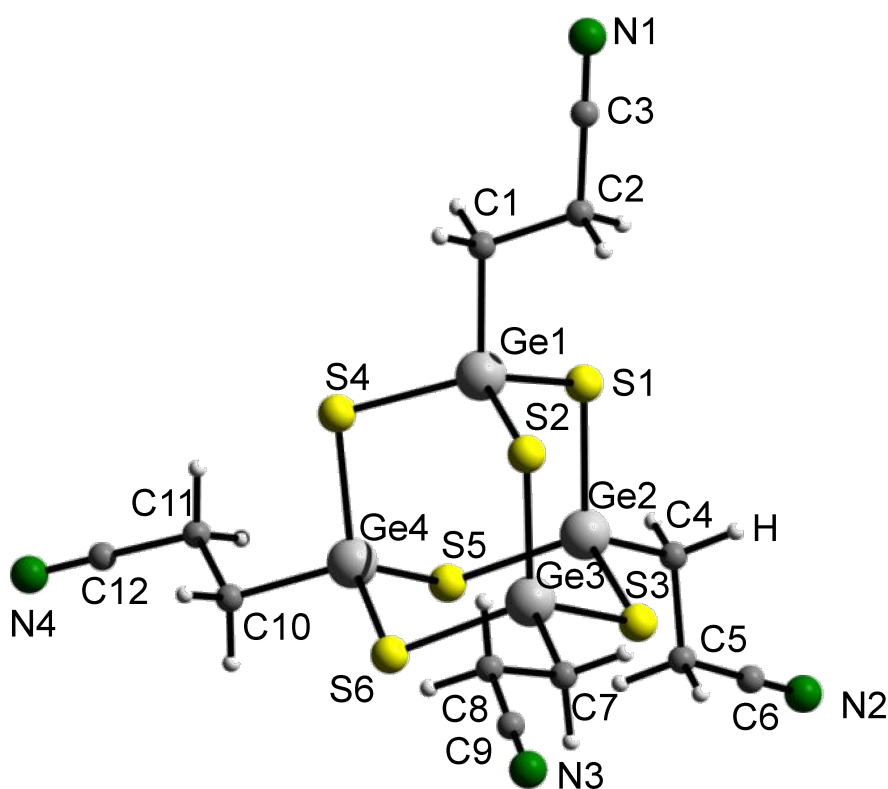


Abb. 27 *Molekülstruktur des Germaniumsulfid-Clusters 12.*

Die in Abb. 27 gezeigte Molekülstruktur der Verbindung **12** weist eine bereits mehrfach beobachtete Adamantan-Struktur auf. Aufgrund der kürzeren Kettenlänge des organischen Liganden ist keine Rückkoordination zwischen dem Stickstoff- und dem Germaniumatomen möglich. Folglich sollten Germaniumchalkogenid-Cluster mit

Nitrilgruppen strukturell den Säurederivaten **C** und **D** ähneln. Innerhalb der Kristallstruktur von **12** sind keine intermolekularen Wechselwirkungen zu beobachten und die in Tabelle 7 aufgeführten Bindungsparameter entsprechen isostrukturellen Verbindungen (s. Kapitel 1.3.1).

Tab. 7 *Ausgewählte Abstände und Winkel in Verbindung 12.*

Strukturparameter	Abstände / Å ; Winkel / °
Ge–S	2.2124(4)-2.2268(4)
Ge–C	1.9271(3)
C–C	1.4678(2)-1.5239(2)
C–N	1.1368(2)
C–Ge–S	104.141(2)-108.513(4)
S–Ge–S	112.690(4)-113.239(5)
Ge–S–Ge	102.560(5)-103.239(5)

Zur Darstellung der analogen selenhaltigen Verbindung $[(\text{NCCH}_2\text{CH}_2\text{Ge})_4\text{Se}_6]$ (**13**) wurde eine Lösung des Precursors **4** in Tetrahydrofuran gelöst, zu eine Suspension von 1.5 eq Na_2Se in flüssigem Ammoniak gegeben und das Reaktionsgemisch nach 12 h mit Tetrahydrofuran extrahiert. Bereits zwei Tage nach Überschichten mit n-Pentan konnten blassgelbe Quader mit tetragonalem Habitus isoliert werden, welche in der Raumgruppe $I41/a$ kristallisierten und über die Zellkonstanten $a = 10.462(3)$ Å, $c = 21.391(4)$ Å, sowie einem Volumen von $2341.32(105)$ Å³ verfügten. Wie bereits die ähnlichen Zellparameter der Verbindungen **12** und **13** vermuten lassen, handelt es sich hierbei um isostrukturelle Verbindungen. Eine Abbildung der Molekülstruktur folgt in Abb. 28 und die in Tabelle 8 enthaltenen Bindungsparameter entsprechen denen der Verbindung **12** in Tabelle 7. Lediglich eine Elongation des $\text{C}\equiv\text{N}$ -Bindungsabstandes^[35] fällt als Besonderheit auf.

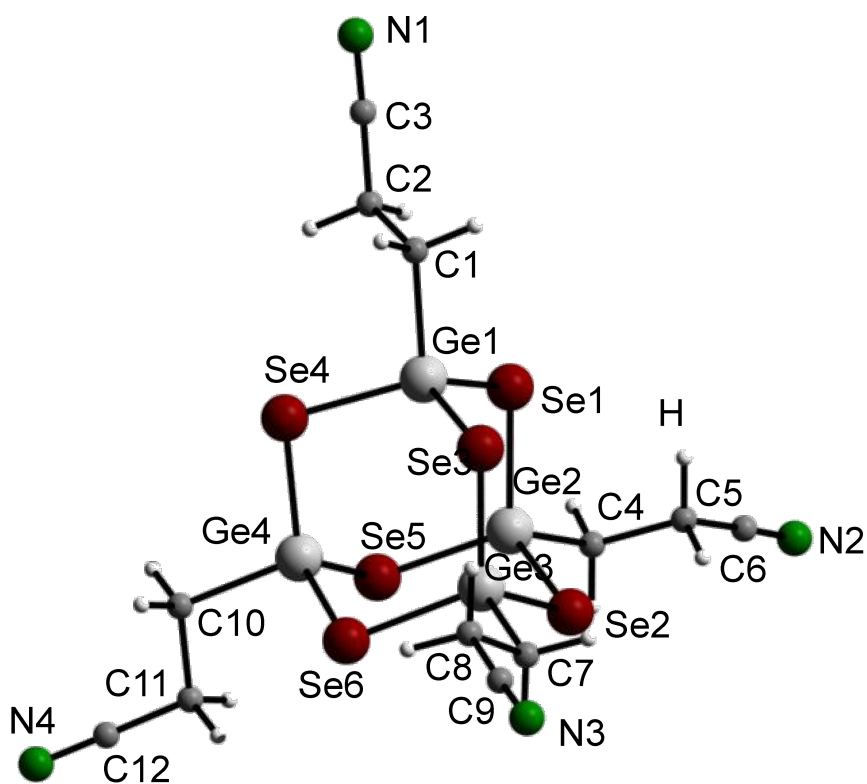


Abb. 28 *Molekülstruktur des Germaniumselenid-Clusters **13**.*

Tab. 8 *Ausgewählte Abstände und Winkel in Verbindung **13**.*

Strukturparameter	Abstände / Å ; Winkel / °
Ge–Se	2.2149(3)-2.2301(3)
Ge–C	2.0059(3)
C–C	1.4263(2)-1.5126(2)
C–N	1.1951(2)
C–Ge–Se	103.904(4)-105.262(5)
Se–Ge–Se	111.975(4)-113.391(5)
Ge–Se–Ge	102.293(2)-102.784(5)

Die homologe Tellurverbindung **14** konnte ebenfalls erfolgreich durch die Reaktion einer Lösung des Organotrichlorogermanat **4** in Tetrahydrofuran und Zugabe von 1.5 eq Na₂Te synthetisiert werden. Sie kristallisiert in der triklinen Raumgruppe P₁ mit den Zellparameter $a = 10.804(1) \text{ \AA}$, $b = 11.046(2) \text{ \AA}$, $c = 11.992(3) \text{ \AA}$, $\alpha = 102.57(2)^\circ$, $\beta = 113.78(1)^\circ$, $\gamma = 95.11(3)^\circ$, sowie $V = 1253.0(5) \text{ \AA}^3$. Bedingt durch eine geringe Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln gelang die Kristallisation von [(NCCH₂CH₂Ge)₄Te₅] (**14**) aus einer übersättigten Reaktionslösung.

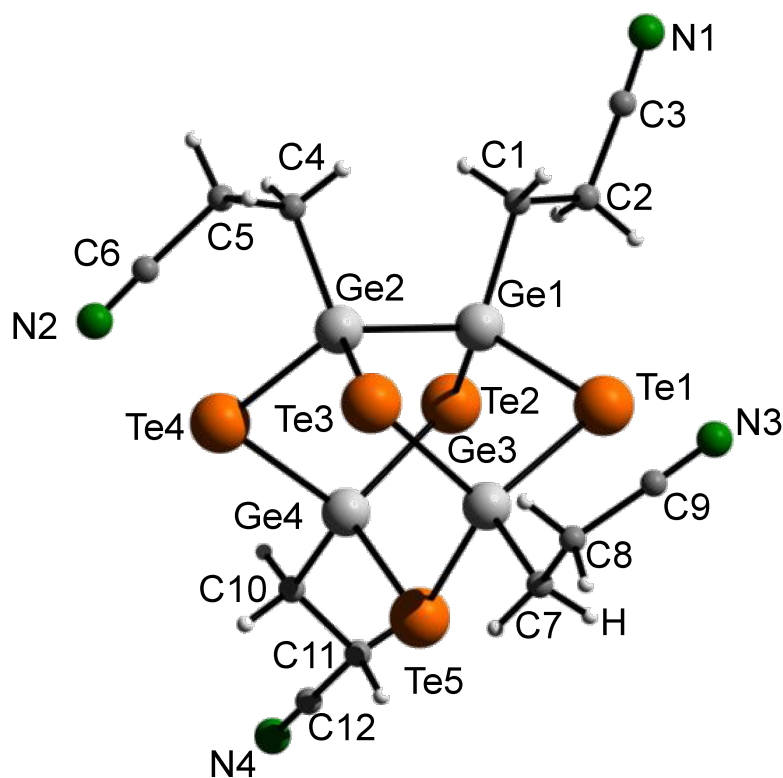


Abb. 29 Molekülstruktur von [(NCCH₂CH₂Ge)₄Te₅] (**14**).

Verbindung **14** besitzt analog zu den bereits erwähnten Germaniumtellurid-Clustern **11** und **D** eine Noradamantanstruktur mit der charakteristischen Ge–Ge-Bindung (2.4684(6) Å), welche in ihrer Bindungslänge **D** (2.451(2) Å) und **11** (2.482(4) Å) entspricht. Weitere ausgewählte Abstände und Winkel sind Tab. 9 zu entnehmen.

Tab. 9 *Ausgewählte Abstände und Winkel in Verbindung 14.*

Strukturparameter	Abstände / Å ; Winkel / °
Ge–Te	2.5531(5)-2.5942(10)
Ge–C	1.9465(10)-2.0007(4)
Ge–Ge	2.4684(6)
C–C	1.4945(4)-1.5481(6)
C–N	1.0846(3)-1.1295(3)
C–Ge–Te	103.162(21)-112.072(24)
C–Ge–Ge	110.912(24)-110.938(22)
Te–Ge–Te	108.876(19)-115.056(14)
Ge–Te–Ge	88.839(2)-102.041(19)

Zusammenfassend konnten ausgehend von Trichlorgermaniumprapannitril **4** die Verbindungen **12**, **13** und **14** erfolgreich synthetisiert, kristallisiert und charakterisiert werden. Die beobachteten Struktur motive entsprechen denen vergleichbarer Germanium/Chalkogenid-Kombinationen und zeigen eindrucksvoll die hohe Tendenz zur Ausbildung von (Defekt)Adamantanstrukturen bei organisch funktionalisierten Germaniumchalkogenid-Clustern.

Reaktivität von Bis(trichlorgermanium)organylen gegenüber Chalkogeniden

Alle bislang in der Literatur^[20-26] oder im Rahmen dieser Arbeit vorgestellten Tetrelchalkogenid-Cluster basieren auf Precursoren des Typs $\text{Cl}_3\text{Ge-R}^f$ (R^f = funktioneller organische Ligand), welche eine Synthese separater, molekularer Clusterverbindungen ermöglicht und in zusätzlichen folgechemischen Umsetzungen für eine Funktionalisierung/Verknüpfung der einzelnen Clusterverbindung genutzt werden können.^[22,23] Darüber hinaus ist auch die Verwendung von Bis(trichlorgermanium)-organylen, wie Verbindung **5** (s. Abb. 21) für die Synthese von Organo-germaniumtetrelat-Clustern vorstellbar.

Erste Reaktionen unter Verwendung der klassischen Syntheseroute mit Na_2S führten zur Bildung eines weißen, in organischen Lösungsmitteln gänzlich unlöslichen Pulvers. Aufgrund dieser Beobachtung wurden weniger reaktive Chalkogenidquellen wie $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{S}$ verwendet, die Synthese zunächst in stark verdünnten Lösungen, später zusätzlich bei tiefen Temperaturen wiederholt und auf die homologen Selen- und Tellurverbindungen getestet. Dies sowie auch, ein langsames Durchmischen der Reaktanden mittels Diffusion brachten jedoch nicht den gewünschten Erfolg. Es bildete sich stets ein unlöslicher Feststoff, dessen Farbe abhängig vom verwendeten Chalkogen variierte (S: farblos, Se: gelb, Te: dunkelrot). Die mit Elementaranalysen sowie EDX-Untersuchungen gewonnenen Messdaten entsprachen den erwarteten Werten sowie einem Ge/E-Verhältnis von 1.48 (E = S), 1.49 (E = Se) bzw. 1.25 (E = Te), was mit den Werten in Tetrelchalkogenid-Cluster in Adamantan- (6:4 = 1.5) bzw. Noradamantan-Struktur (5:4 = 1.25) übereinstimmt.

Genauere Aussagen über die Struktur des amorphen Feststoffes konnten nicht getroffen werden, da weder Pulverdiffraktogramme (z.B. Abb. 30) noch Festkörper-NMR-Untersuchungen verwertbare Signale lieferten.

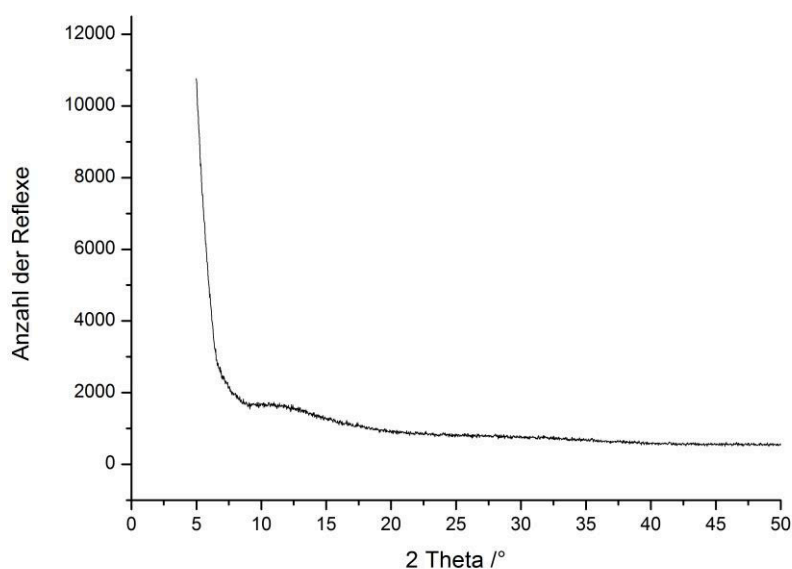


Abb. 30 Exemplarisches Pulverdiffraktogramm des erhaltenen weißen Feststoffes.

Aus schwingungsspektroskopischen Untersuchungen lässt sich jedoch die Existenz eines Netzwerkes schlussfolgern. Infrarot-Spektren des Feststoffes unterscheiden sich von denen des Bis(trichlorgermanium)organyls durch Fehlen der Ge–Cl-Signale^[41] bei 424cm^{-1} . Durch UV-Vis-Spektren gewonnene Energiewerte (Ge/Se: $E_{\text{onset}} = 2.71\text{ eV}$, $E_{\text{plateau}} = 3.29\text{ eV}$; Ge/Te: $E_{\text{onset}} = 2.09\text{ eV}$, $E_{\text{plateau}} = 2.77\text{ eV}$) ähneln denen der Verbindungen **A** und **D**. Den Ausschnitt einer möglichen Struktur des Netzwerkes zeigt Abb. 31.

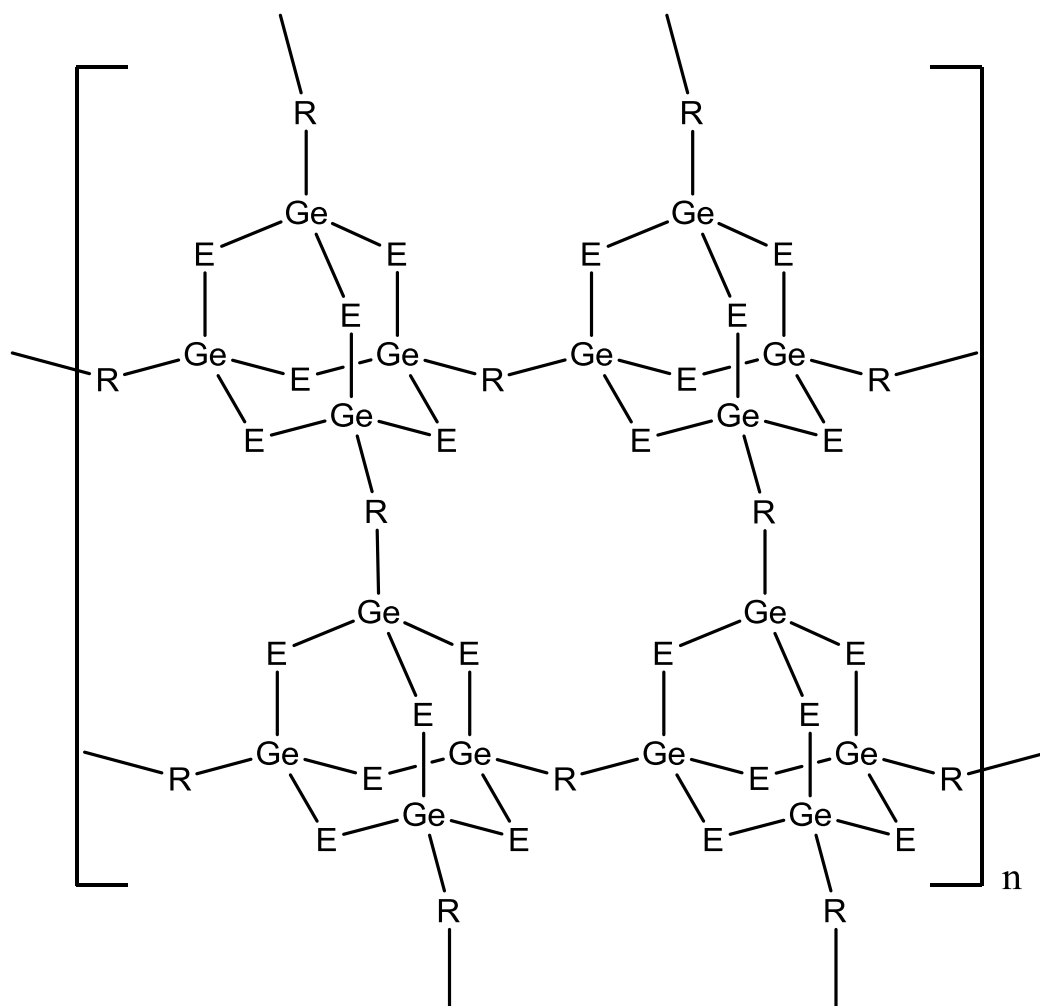


Abb. 31 *Ausschnitt eines möglichen Organogermaniumchalkogenid-Netzwerkes. Die einzelnen Adamantan-Gerüste werden hierbei durch 1,4-funktionalisierte Phenyl-Gruppen an den Germanium-Atomen dreidimensional verknüpft.*

Auf Basis dieser Erfahrungen schien es folgerichtig, zunächst die Untersuchungen auf Mono-(trichlorgermanium)organyle zu beschränken, da für ein Verständnis der Reaktivität resultierender Organogermaniumchalkogenat-Cluster detaillierte strukturelle Informationen unabdingbar erschienen.

3.2. Derivatisierung der Precursoren und Cluster

3.2.1 Derivatisierung der organische Liganden R^f zu R^f

Die Derivatisierung der organischen Liganden stellte einen wichtigen Aspekt der Untersuchungen dar und lieferte Grundkenntnisse bezüglich der Wechselwirkungen zwischen den Chalkogenid-Clusterkernen und den organischen Baugruppen. Aufgrund der hohen chemischen Stabilität der Germanium-Kohlenstoff-Bindung gegenüber harschen Bedingungen konnten, ausgehend von hydrogermylierter Acrylsäure, durch organische Derivatisierung der Umfang an Organogermaniumtrihalogeniden zusätzlich erhöht werden. Nach einer quantitativen Umsetzung zu dem zugehörigen Carbonsäurechlorid $\text{Cl}_3\text{GeCH}_2\text{CH}_2\text{COCl}$ **15**, welches mittels Destillation gereinigt und unter Verwendung von Massenspektrometrie sowie NMR-Spektroskopie charakterisiert werden konnte, gelang die Darstellung der Amide **16** und **17**.

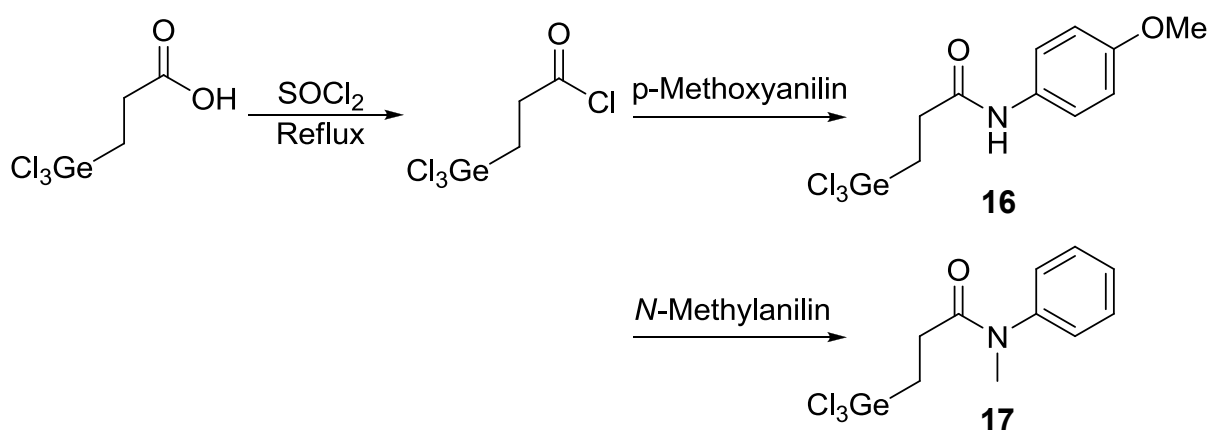


Abb. 32 *Darstellung der Amide $\text{Cl}_3\text{GeCH}_2\text{CH}_2\text{CONH(C}_6\text{H}_4\text{)OMe}$ (**16**) und $\text{Cl}_3\text{GeCH}_2\text{CH}_2\text{CONMe(C}_6\text{H}_5\text{)}$ (**17**).*

Beide Verbindungen konnten in folgechemisch geeigneten Ausbeuten (> 30% über zwei Stufen) isoliert werden und wurden vollständig charakterisiert. Zudem wurde Verbindung **16** erfolgreich kristallisiert. Feine weiße Nadeln mit den zur orthorhombischen Raumgruppe *Pbca* (Nr. 61) gehörenden Strukturdaten $a = 10.3730(1)$ Å, $b = 7.8390(2)$ Å, $c = 32.9630(3)$ Å, sowie $V = 2680.35(5)$ Å³ wurden durch Übersichten einer Dichlormethan-Lösung mit *n*-Pentan erhalten. Auskunft über die Molekülstruktur von **16** gibt Abb. 33, eine Übersicht über Bindungslängen und Winkel sind Tab. 10 zu entnehmen.

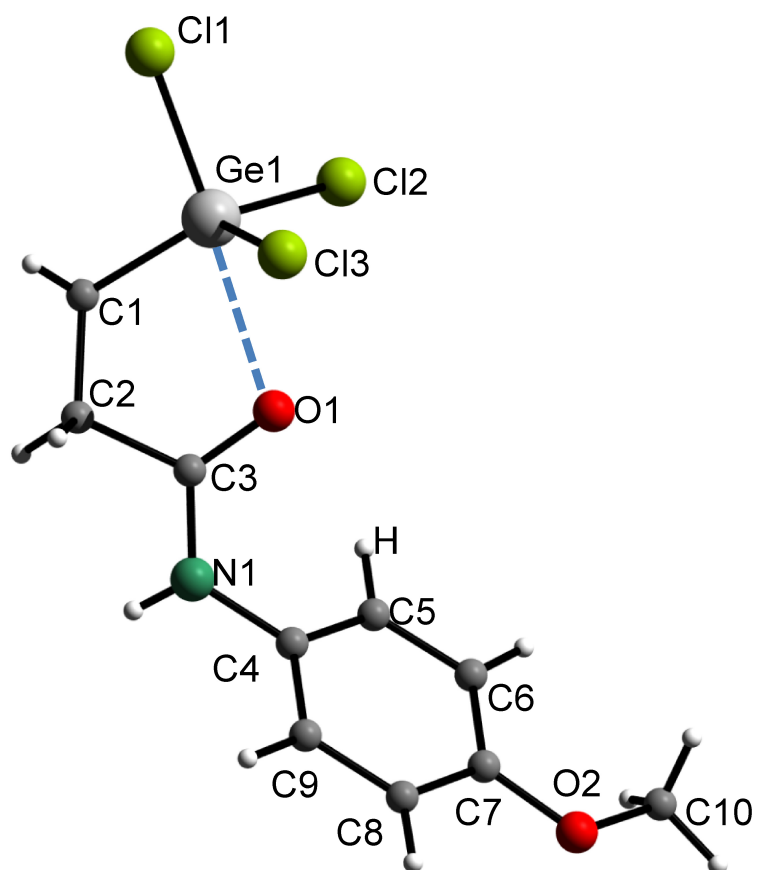


Abb. 33 Molekülstruktur von Verbindung **16**.

Tab. 10 Ausgewählte Abstände und Winkel in Verbindung **16**.

Strukturparameter	Abstände / Å ; Winkel / °
Ge1–C1	1.933(2)
Ge–Cl	2.1399(7)-2.1818(3)
Ge1...O1	2.4882(2)
C–C	1.3892(2)-1.5198(4)
C–N	1.3275(2)-1.4372(1)
Cl1–Ge1...O1	177.593(4)
C1–Ge–Cl2	122.154(1)
C1–Ge–Cl3	117.964(1)

Bedingt durch eine starke Wechselwirkung zwischen dem Carbonylsauerstoffatom und dem Germaniumatom, verfügt letzteres über CN = 5 in Form einer verzerrt trigonal-bipyramidalen Geometrie. Innerhalb der Kristallstruktur ordnen sich einzelne Moleküle von **16** in Form von ZickZack-Ketten entlang der kristallographischen *c*-Achse, wobei es zu einer Koordination zwischen Sauerstoffatomen (O2) und den Schwerpunkten des aromatischen Systems kommt. Dies ist in Abb. 34 verdeutlicht.

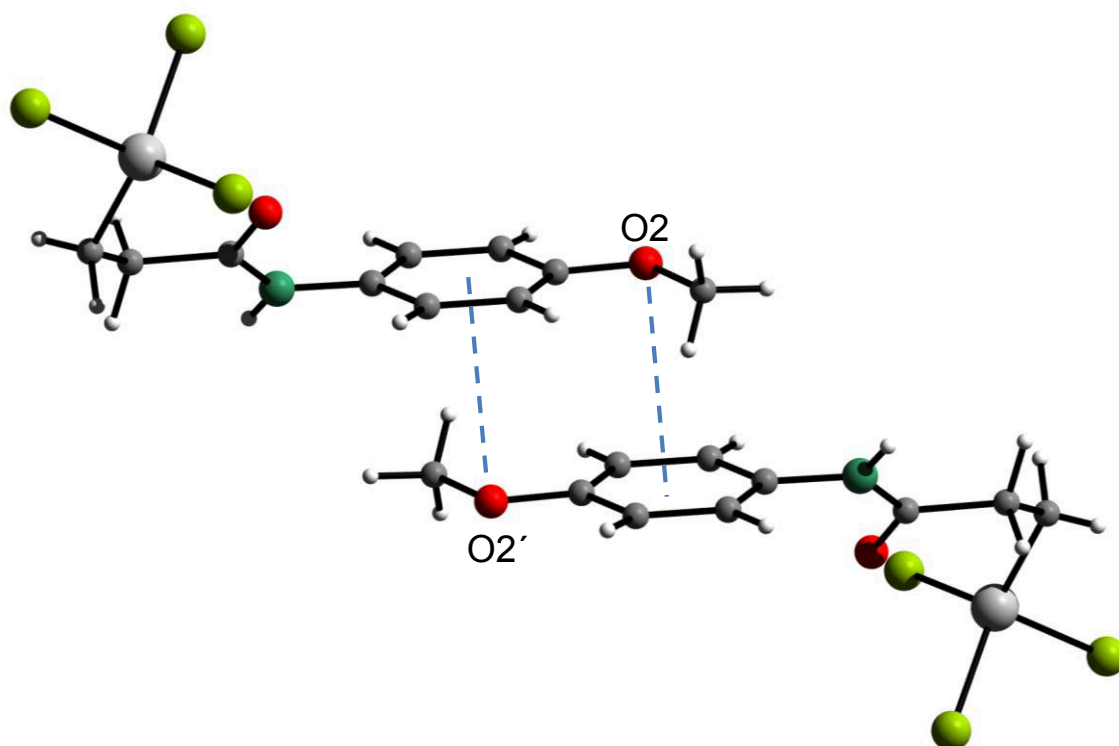


Abb. 34 Ausschnitt der Packung in **16** mit Sicht entlang der kristallographischen *c*-Achse. Zwischen den Schwerpunkten der aromatischen Systeme und der O-Atome der *para*-methoxy-Gruppen resultiert ein O...Centroid-Abstand von 3.6280(2) Å.

Diese Art der Koordination resultiert aus dem negativen induktiven Effekt der *para*-Methoxy-Substituenten am aromatischen System und der damit verbundenen leichten Polarisierung der Verbindung. Infolgedessen koordinieren elektronenreiche Sauerstoffatome (O2) an das elektronenarme π -System eines Nachbarmoleküls.

Neben der Derivatisierung von Carbonsäuren konnten im Rahmen dieser Arbeit auch andere Carbonylverbindungen erfolgreich funktionalisiert werden. Dies erfolgte unter

Verwendung^[42] von Hydrazinen, analog zu deren vielfältigen Anwendungen in der organischen Chemie.

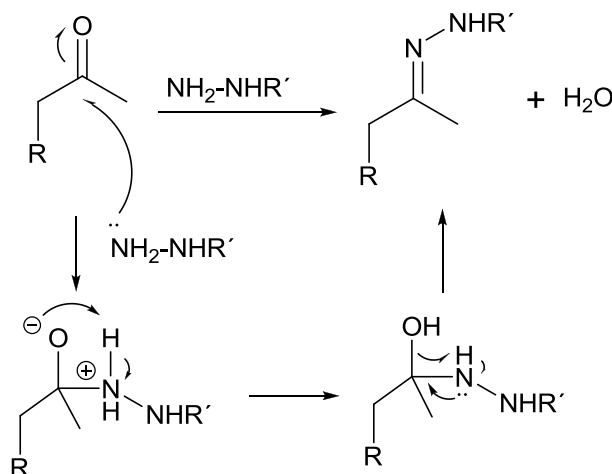


Abb. 35 *Allgemeines Reaktionsschema einer Hydrazonsynthese*

Ausgehend von dem aus Vorarbeiten (s. Abb. 11) bekannten Germaniumselenid-Cluster **A**, wurde unter Verwendung des Semicarbazids $\text{H}_2\text{NC(O)N(H)NH}_2$ Verbindung **18** synthetisiert. Nach dem partiellen Entfernen des Lösungsmittels aus dem Reaktionsgemisch, konnten durch eine Tieftemperaturkristallisation bei $-18\text{ }^\circ\text{C}$ Einkristalle gewonnen werden, welche anschließend charakterisiert wurden. Sie kristallisiert in der Raumgruppe $P\bar{1}$ mit zwei Formeleinheiten je Elementarzelle und weisen die Zelldimensionen $a = 9.5860(41)\text{ \AA}$, $b = 10.9580(41)\text{ \AA}$, $c = 30.2240(22)\text{ \AA}$, $\alpha = 94.99(1)^\circ$, $\beta = 90.07(3)^\circ$, $\gamma = 115.77(1)^\circ$ bei einem Zellvolumen von $V = 2845.6(324)\text{ \AA}^3$ auf. Die Molekülstruktur von **18** ist in Abb. 36 wiedergeben und wird durch ausgewählte Bindungslängen und Winkel in Tab. 11 ergänzt. Wie bei anderen Germaniumselenid-Clustern (z.B. Verbindung **B**) sind keinerlei intramolekulare Rückkoordinationen zwischen dem Germanium- und dem Heteroatomen des organischen Liganden zu beobachten. Innerhalb des anorganischen Kerns des Clusters herrscht die Adamantanstruktur vor, wobei jedoch alle Winkel von perfekten Tetraederwinkeln abweichen. Hierbei sitzen die Germaniumatome zu tief im Inneren des Käfigs, und aufgrund des relativ sperrigen, organischen Liganden ist die Ge–C-Bindung nicht ganz orthogonal in Bezug auf die Se_3 -Ebene.

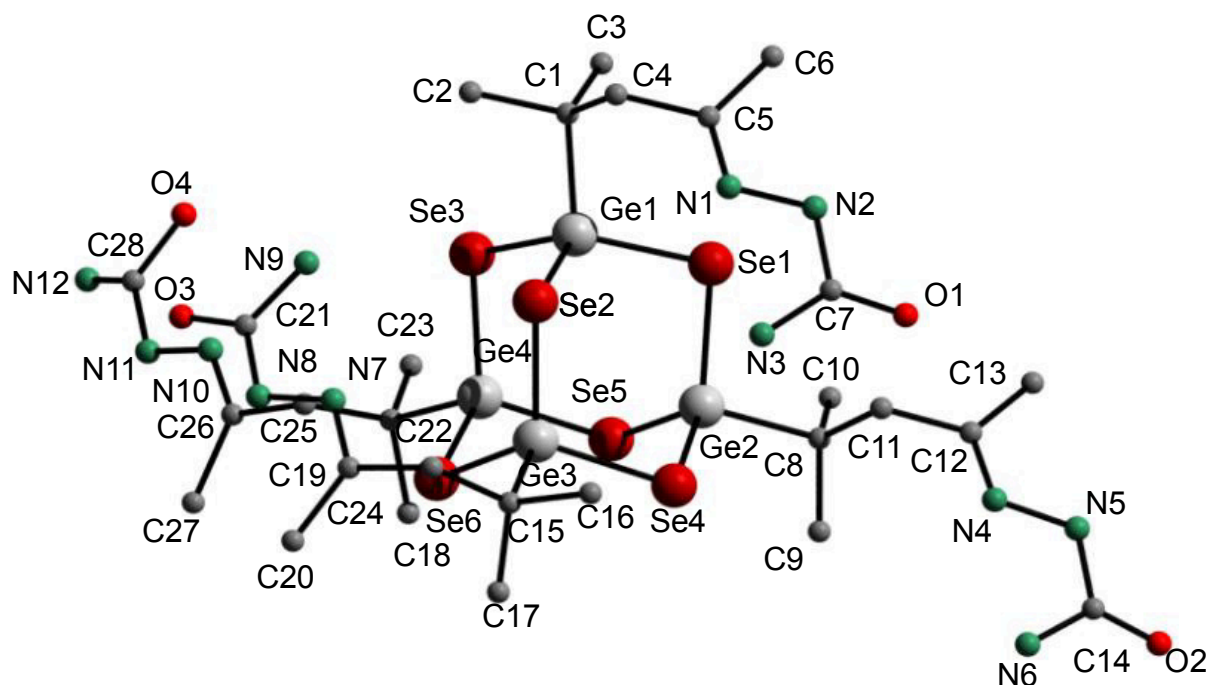


Abb. 36 Molekülstruktur von $[(\text{NH}_2\text{COCHNCMeCH}_2\text{CMe}_2)\text{Ge}]_4\text{Se}_6$ **18**, Abbildung ohne Wasserstoffatome.

Tab. 11 Ausgewählte Abstände und Winkel in Verbindung **18**.

Strukturparameter	Abstände / Å ; Winkel / °
Ge–Se	2.327(4)-2.366(3)
Ge–C	2.003(6)-2.030(9)
C–C	1.471(2)-1.704(6)
C–O	1.165(1)-1.395(4)
C–Ge–Se	100.08(1)-110.53(1)
Se–Ge–Se	111.63(1)-114.59(1)
Ge–Se–Ge	100.90(2)-103.01(1)

Innerhalb einer asymmetrischen Einheit sind zwischen den Carbonylsauerstoff-Atomen und den benachbarten N–H-Einheiten des Semicarbazons intermolekulare Wasserstoffbrückenbildung beobachtbar. Der Heteroatomabstand zwischen O...N beträgt 2.7865(1)–2.8256(1) Å und entspricht gemäß der Definition nach *Steiner*^[43] mittelstarken bis starken Wasserstoffbrücken.

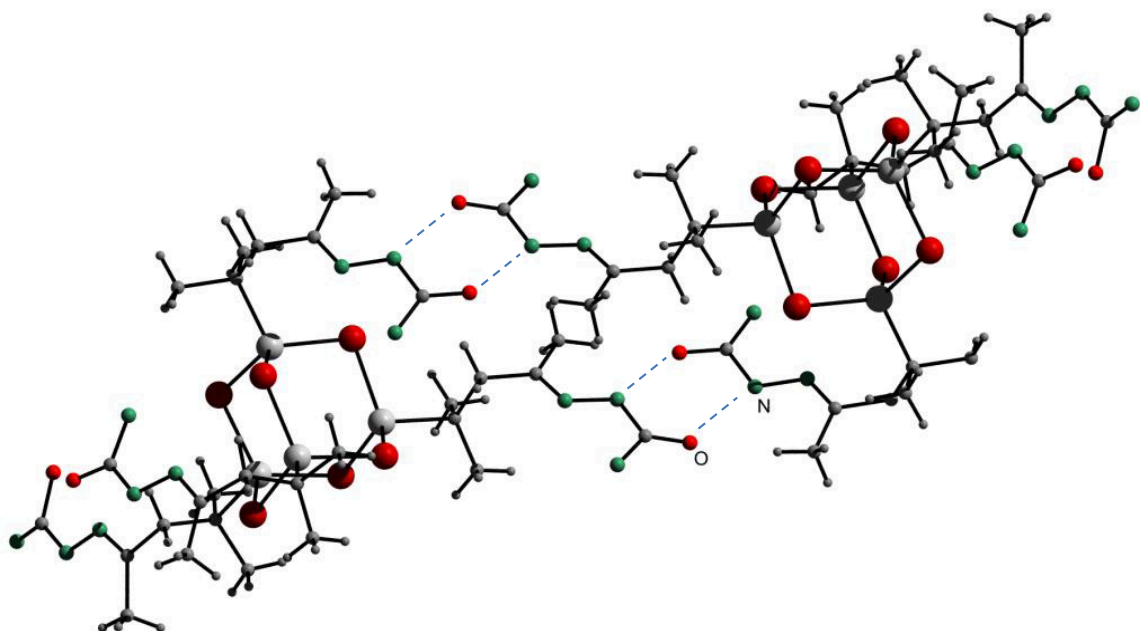


Abb. 37 *Intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen in der Kristallstruktur von 18 zwischen den Sauerstoffatomen der Carbonylfunktionen und den benachbarten Stickstoffatomen der Hydrazineinheit des Semicarbazons.*

In zahlreichen weiteren Untersuchungen bezüglich der Derivatisierung verschiedener Germaniumchalkogenid-Cluster mit Keton-Gruppen unter Verwendung von Hydrazin/-derivaten, führten oftmals zu spontaner Zersetzung unter Ausbildung eines charakteristischen rotbraunen (Selenide) bzw. tiefviolett/schwarzen (Telluride) Niederschlages, welcher auf Polychalkogenide hinweist.

Eine mögliche Erklärung hierfür gibt die innerhalb der Verbindungsklasse der Germaniumchalkogenid-Cluster stark konservierte Sensibilität gegenüber Basen und Säuren. Nach der erfolgreichen Ausbildung einer Hydrazoneinheit während der Synthese existieren im Reaktionsgemisch Wassermoleküle und Hydrazin/-derivate parallel. Infolgedessen findet eine Gleichgewichtsreaktion statt, deren Lage unter Verwendung eines Hydrazinderivates mit hoher Säurestärke in Richtung der Protonierung von Wasser sowie Ausbildung von H_3O^+ -Kationen im Reaktionsgemisch verschoben wird. Semicarbazid, welches erfolgreich für die Synthese von **18** verwendet wurde, verfügt über einen pK_s von 3.66^[44], reagiert also in wässriger Lösung leicht sauer. Vergleichbar hierzu sind Thiosemicarbazide, welche kürzlich erfolgreich für die Derivatisierung von Zinnchalkogenid-Clustern^[45] verwendet wurden, sowie Phenylhydrazin ($pK_s = 5.21$)^[46], welches bereits in Vorarbeiten in Synthesen organisch

funktionalisierter Germaniumsulfid-Cluster^[22] Verwendung fand. Beide zeigten jedoch gegenüber Germanium-selenid/tellurid-Clustern keine ausreichende Reaktivität.

Die Verwendung von Hydrazin ($pK_s = 8.07$)^[47] und Methylhydrazin ($pK_s = 7.87$)^[48] führte in allen Fällen zur Zersetzung des Germaniumchalkogenid-Clusters. Hierbei gelang es jedoch vereinzelt dessen Fragmente (Ge/S-Dimer^[49]/Ge/Te-Monomer^[24]) erfolgreich zu isolieren. Versuche mit Ethylhydrazin ($pK_s = 7.99$)^[48] blieben aufgrund der geringeren Reaktivität ohne Ergebnis.

Die Sensibilität gegenüber bevorzugt alkalisch reagierenden Hydrazinderivaten ($pK_s > 7$) und alkalischen Bedingungen erscheint demzufolge bedeutend dominanter als jene gegenüber leicht sauren Bedingungen. Im Umkehrschluss lässt sich eine alkalische Umgebung jedoch präparativ für die Produktion folgechemisch geeigneter Fragmente nutzen.

Bereits wenige Tropfen einer 0.1 molaren Natronlauge in einer Lösung von **A** zeigen Zersetzungsspuren, wenngleich die Farbe der Lösung die Existenz einer Ge/Se-Spezies offenbart. In einigen dieser Fälle konnte nach der Filtration der Reaktionslösung mittels Lösungsmitteldiffusion durch Überschichtungsmethoden das dominierende Abbauprodukt kristallisiert werden. Dieses entspricht dem Natriumsalz des in Abb. 39 gezeigten, dimolekularer $[(R_1Ge)_2Se_4]^{2-}$ -Anion **19** mit ($R_1 = CMe_2CH_2COMe$). Die Kristalle der Verbindung liegen in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit zwei Formeleinheiten sowie zwei Molekülen Lösungsmittel (Tetrahydrofuran) mit den Parametern $a = 10.6317(5) \text{ \AA}$, $b = 10.9723(5) \text{ \AA}$, $c = 1.8824(6) \text{ \AA}$, $\alpha = 75.05(0)^\circ$, $\beta = 84.22(0)^\circ$, $\gamma = 71.94(0)^\circ$ vor, Ihr Volumen pro Einheitszelle beträgt $V = 1272.92(211) \text{ \AA}^3$. Eine Sammlung der wichtigsten Winkel und Abstände sind Tab. 12 zu entnehmen.

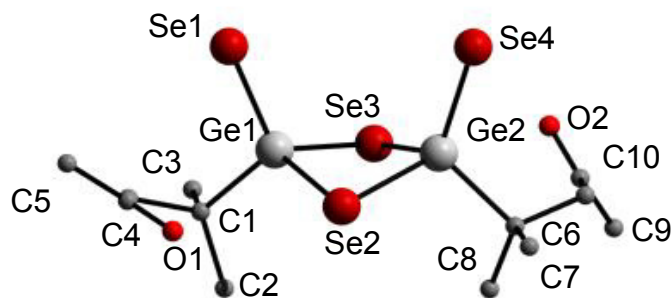


Abb. 38 Molekülstruktur des Anions $[(CMe_2CH_2COMe Ge)_2Se_4]^{2-}$ im Natriumsalz $[Na_2(thf)_2[(MeCOCH_2Me_2Ge)_2Se_4]]$ (**19**).

Tab. 12 Ausgewählte Abstände und Winkel in Verbindung **19**.

Strukturparameter	Abstände / Å ; Winkel / °
Ge–Se	2.327(4)-2.375(7)
Ge–C	1.911(6)-2.003(8)
C–C	1.445(2)-1.704(6)
C–O	1.165(1)-1.395(4)
C–Ge–Se	100.08(1)-110.53(1)
Se–Ge–Se	111.63(1)-114.59(1)
Ge–Se–Ge	100.90(2)-103.01(1)

Im Gegensatz zu Germaniumchalkogenid-Clustern mit dem gleichen organischen Liganden (R^1) verfügt Verbindung **19** über keine bemerkenswerte Rückkoordination zwischen dem Carbonyl-Sauerstoff und dem Germanium. Der O...Ge-Abstand beträgt 3.2419(2) Å und ist somit signifikant größer als der entsprechende Abstand in Verbindung **A** (2.881(15) Å) bzw. dem im freien Organogermaniumtrichlorid $Cl_3GeCMe_2CH_2COMe$ (2.5025(1) Å).

Innerhalb der Kristallstruktur von **19** erfolgt ein Ladungsausgleich über Na^+ -Kationen, welche durch Lösungsmittelmoleküle, einem Carbonylsauerstoffatom des in der Kristallstruktur benachbarten Anions, sowie eines weiteren Selenatom eines anderen Nachbarn koordinativ abgesättigt sind.

Neben Precursoren und Clustermolekülen auf Basis der organischen Liganden R^1 und R^2 sollten auch die in dieser Arbeit erstmals synthetisierten Verbindungen mit neuen organischen Gruppen für folgechemische Umsetzungen genutzt werden. Besonders geeignet erschien hierbei die Verwendung von Nitrilen, da die Hoffnung bestand diese mittels Hydrierung in weitere funktionelle Gruppen überführen zu können. Hydrierungsreaktionen können dabei unter Verwendung von Hydrierungsreagenzien wie elementarem Wasserstoff an einer Metalloberfläche erfolgen. In der Literatur^[50] werden hierbei, häufig auf porösen Oberflächen (z.B. Aktivkohle, Aluminiumoxid oder Silikate) aufgebrachte Übergangsmetalle (meist Palladium, Platin^[51], Nickel^[52] oder Kobalt^[53]) oder Aluminiumlegierungen verwendet. Je größer die metallierte Oberfläche dabei ist, desto schneller verläuft die Reaktion. Im Allgemeinen erfolgt die Reaktion dabei unter hohen Wasserstoffdrücken in einem Autoklaven. Durch maschinelles Schütteln oder Rühren wird der Wasserstoff, der sich im überstehenden Gasraum befindet nachgelöst und mit dem Substrat und Katalysator in Verbindung und zur Reaktion gebracht.

Die Reduktion von Nitrilen mit Platin, Palladium oder Raney-Nickel und Kobalt ist bereits bei Raumtemperatur und geringen Wasserstoffdrücken möglich. Zunächst wird das Nitril durch Addition von einem Wasserstoffmolekül in ein Imin (s. Abb. 39) und durch erneute Addition von Wasserstoff zum Amin überführt.

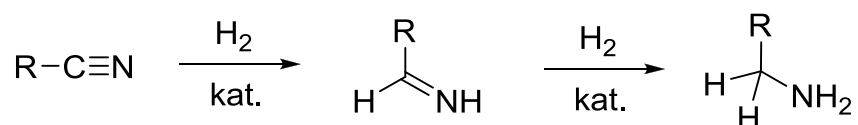


Abb. 39 *Zweistufige Hydrierung von Nitrilen zu primären Aminen. Zunächst erfolgt die Addition von einem Wasserstoffmolekül an das Nitril. Dies führt zu einem Imin, welches durch erneute Addition von Wasserstoff zum Amin überführt wird.*

Eine eingehendere Betrachtung aller Bindungslängen der Verbindungen **12-14** offenbart eine Besonderheit in Bezug auf die $C\equiv N$ -Dreifachbindung. Lag bei der zu **12-14** führenden Vorstufe **7** die Bindungslänge im Referenzbereich ($1.1375(3) \text{ \AA}$), so verkürzt sich der $C\equiv N$ -Abstand innerhalb der Clusterverbindungen **13** und **14** deutlich auf $1.094(3) \text{ \AA}$ bzw. 1.0846 \AA . Eine mögliche Erklärung könnte die große Lewisacidität formal tetravalenter Germaniumatome und damit ihre elektronenziehende Wirkung

sein, welche final zu einer Herabsetzung der Elektronendichte im organischen Liganden und somit zu einer Bindungsverkürzung in der terminalen $C\equiv N$ -Bindung führt.

Eine eingehende Betrachtung der elektronischen Verhältnisse innerhalb der $C\equiv N$ -Bindung verschiedener Verbindungen auf Basis quantenchemischer Rechnungen ist dem letzten Teil des Kapitels 3.3.2 auf S.70 ff. zu entnehmen.

Um experimentell die Bindungsverkürzung sowie die zugehörige Stabilisierung der terminalen Nitrilgruppe zu untersuchen, wurden zahlreiche Hydrierungsreaktionen an Vorstufen und Tetrelchalkogenid-Clustern durchgeführt, bei denen eine deutlich verringerte Reaktivität der Cluster erwartet wurde. Eine direkte qualitative Aussage über den Reaktionsverlauf gelang mittels IR-Spektroskopie, während die Reaktionen unter Verwendung von Palladium auf Kohle sowie verschiedener Nickel und Kobaltkatalysatoren in einem Glasautoklaven bei Temperaturen zwischen 20-80 °C und 4-12 bar H_2 durchgeführt wurden.

Im Falle des Organotrichlorgermanates **4** fanden sich bereits bei 8 bar H_2 und einer Reaktionszeit von 4 h bei RT unter Verwendung von Raney-Kobalt deutliche N-H-Schwingungsbanden im IR-Schwingungsspektrum im Bereich von 758 cm^{-1} .^[54] Eine Hydrierung der Germaniumsulfid- und Germaniumselenid-Cluster konnte jedoch auch bei 12 bar H_2 , erhöhten Temperaturen und zwei Wochen Reaktionsdauer nicht beobachtet werden, während sich Germaniumtellurid-Verbindungen nach wenigen Stunden zersetzten.

3.2.2 Reaktivität gegenüber der ($R^f\text{Ge}$)/E-Cluster gegenüber Übergangsmetallverbindungen

Die mögliche Antwort auf die, in diesem Kapitel aufkommende Frage nach einer Reaktivität zwischen den anorganischen Kernen verschiedener Germaniumchalkogenid-Cluster und Übergangsmetallen liefert bereits die eingehende Betrachtung der beiden eingangs (Seite 8, Abb. 6) genannten ternären Pionierverbindungen $(\text{PhSn})_2[(\text{CuPMe}_2\text{Ph})_6\text{S}_6]$ ^[19] und $[\{\text{DmpGe}(\mu\text{-S})_3\}_4\text{Ni}_6]$ ^[20]. In diesen beiden, in der Literatur alleinstehenden Fällen handelt es sich bei dem Reaktanden des Übergangsmetallsalzes keineswegs um ungeladene Clusterverbindung sondern um *in situ* bzw. innerhalb einer vorangehenden Reaktion (einschließlich Aufarbeitung) dargestellte, anionische Fragmente eines Tetrelchalkogenid-Clusters.

Zwischen Neutralverbindungen wie $(\text{PhSn})_4\text{S}_6$ und einem Übergangsmetallsalz wie CuCl findet zunächst keine Reaktion statt. Die Zugabe eines deutlichen Überschusses an Na_2S bewirkt *in situ* die Synthese des monomeren Anions $[\text{PhSnS}_3]^-$, welches die reaktive Spezies der Folgereaktion zu $(\text{PhSn})_2[(\text{CuPMe}_2\text{Ph})_6\text{S}_6]$ darstellt.

Bei der Synthese von $[\{\text{DmpGe}(\mu\text{-S})_3\}_4\text{Ni}_6]$ nutzten die Autoren den sterischen Einfluss des Liganden auf die Synthese eines Germaniumsulfid-Clusters, welche nicht zu dem vermeintlichen Produkt $(\text{DmpGe})_4\text{S}_6$ sondern zur Bildung eines Natriumsalzes des binären Anions $[(\text{DmpGeS})_2\text{S}_2]^{2-}$ führte.

Für die erfolgreiche Synthese multinärer Tetrelchalkogenid-Cluster ergibt sich folglich ein Bedarf an Germaniumchalkogenid-Clustern, welche sich gezielt zu monomere oder binäre Anionen fragmentieren lassen oder eine detailliertere Kenntnis über Reaktionsbedingungen, welche anionische Verbindungen statt Neutralverbindungen ermöglichen. Letzteres gelang im Rahmen dieser Arbeit durch die Synthese von Verbindung **19**, welche unter basischen Bedingungen das binäre Anion $[(\text{CMe}_2\text{CH}_2\text{COMeGe})_2\text{Se}_4]^{2-}$ lieferte, sowie das, im folgenden Kapitel genauer betrachtete Anion $[(\text{R}^{\text{I}}\text{Ge}^{\text{IV}})_2(\text{R}^{\text{I}}\text{Ge}^{\text{III}})(\text{Ge}^{\text{III}}\text{Se})\text{Se}_5]^-$ in Verbindung **20**.

Beide vielversprechenden Verbindungen wurden daraufhin mit einer Vielzahl von Übergangsmetallsalzen zur Reaktion gebracht. Hierbei bildete sich unabhängig vom gewählten Übergangsmetall-Kation oder Anion des Salzes stets innerhalb von wenigen

Sekunden ein unlöslicher Niederschlag, welcher zuverlässlich mittels energiedispersiver Röntgenspektroskopie (EDX) als Übergangsmetallselenid identifiziert werden konnten. Auch die Verwendung von Übergangsmetallkomplexen mit kleiner Dissoziationskonstante zur Herabsetzung der Reaktivität, tiefer Reaktionstemperaturen und eines diffusionskontrollierten Reaktionsverlaufes änderten das Produktspektrum nicht in der erwünschten Weise.

Der anschließende Versuch einer gezielten Fragmentierung neutraler Germaniumchalkogenid-Cluster unter Verwendung einer hohen Konzentration von Alkalimetallchalkogeniden scheiterte an der im Gegensatz zur zinnhaltigen Pionierverbindung geringeren Reaktivität der Cluster. Selbst nach Tagen ließen sich die unveränderten Edukte aus dem Reaktionsgemisch isolieren. Dies zeigt eindeutig die Limitierung dieser Syntheseroute auf Zinnchalkogenid-Cluster.

Der Umstand, dass auch nach fast 90 Jahren der Forschung an Tetrelchalkogenid-Clustern in der Literatur zwar noch immer keinerlei Synthesen von multinären Komplexen mit der Zusammensetzung $[\ddot{U}M_xGeR_yE_z]$ (mit $\ddot{U}M$ = Übergangsmetall, R = organische Gruppe sowie E = Se, Te) bekannt sind, aber in dieser Arbeit sowie zahlreichen Vorarbeiten zunehmend Kenntnisse für die Synthese geeigneter Vorstufen gewonnen werden konnten, macht Hoffnung dies vielleicht in Folgearbeiten realisieren zu können. Hierbei könnte vor allem die Verwendung innovativer Reaktionsmedien wie ionische Flüssigkeiten zum Gelingen beitragen.

3.3. Untersuchungen zur Bildung und Stabilität

3.3.1 Mechanistische Untersuchungen

Neben einer hohen Reaktivität gegenüber Säuren, Basen sowie Luftsauerstoff konnte bei der Synthese organisch funktionalisierter Tetrelchalkogenid-Cluster auch eine geringe Lichtempfindlichkeit beobachtet werden. Besonders die lichtexponierte Aufbewahrung eines Kristallansatzes führte oftmals bereits nach wenigen Stunden zu einer Ausbildung von Polychalkogeniden.

Aufgrund dieser Sensibilität des Tetrelchalkogenid-Käfigs besteht jedoch auch die Möglichkeit einer synthetischen Nutzung einer UV/Vis-Lichtquelle für die Darstellung etwaiger Folgeprodukte, was erst in jüngsten Arbeiten in Bezug auf die Dimerisierung eines Sn/S-Clusters publiziert wurde.^[55] Wenngleich eine Bestrahlung der Reaktionslösung eines Ge/S-Clusters keinerlei sichtbare Folgen mit sich brachte und sie bei Ge/Te lediglich zu Oligo- und Polytelluride führte, gelang es in der Ge/Se-haltigen Verbindung **A** (s. 1.3.2) eine Strukturänderung zu beobachten, welche zu der gemischtvalenten Verbindung $[\text{Na}(\text{thf})_2[(R_1\text{Ge}^{\text{IV}})_2(R_1\text{Ge}^{\text{III}})(\text{Ge}^{\text{III}}\text{Se})\text{Se}_5]]$ (**20**) führte. Diese kristallisierte bereits nach zwei Tagen in der monoklinen Raumgruppe *Pc* mit den Zellkonstanten $a = 20.160(4) \text{ \AA}$, $b = 9.852(3) \text{ \AA}$, $c = 24.070(5) \text{ \AA}$, $\beta = 111.25(3)^\circ$, $V = 4455.6(19) \text{ \AA}^3$. Eine Abbildung der Molekülstruktur ist in Abb. 40 gezeigt, während Abb. 41 die asymmetrische Einheit der Kristallstruktur entlang der kristallographischen *c*-Achse illustriert.

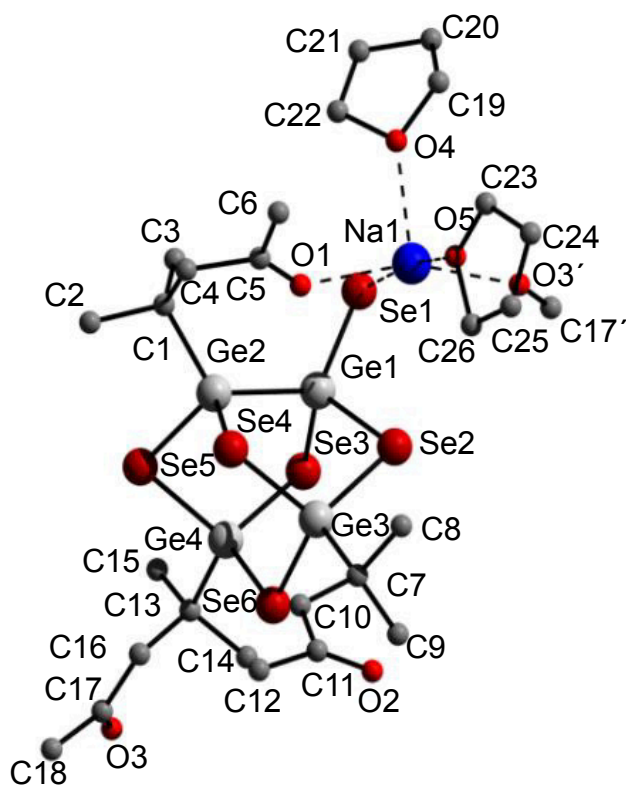


Abb. 40 *Molekülstruktur von $[\text{Na}(\text{thf})_2[(\text{R}^{\text{I}}\text{Ge}^{\text{IV}})_2(\text{R}^{\text{I}}\text{Ge}^{\text{III}})(\text{Ge}^{\text{III}}\text{Se})\text{Se}_5]]$ (**20**) ohne Wasserstoffatome.*

Vergleichbare Strukturumwandlungen zu gemischtvalenten Verbindungen der Elementkombination 14/16 sind bereits seit längerem bekannt.^[55,56] So kondensieren zwei Moleküle der homologe Verbindung $[(\text{R}^{\text{I}}\text{Sn})_4\text{S}_6]$ ebenfalls lichtinduziert zu dem Cluster $[(\text{R}^{\text{I}}\text{Sn}^{\text{IV}})_6\text{-Sn}^{\text{III}}_2\text{S}_{12}]$.^[55] In beiden Fällen kristallisiert zunächst das kinetische Produkt in der Doppeldeckermodifikation. Belässt man die Kristalle einige Zeit unter Sonnenlicht in der Mutterlauge, lösen sie sich auf und es bilden sich nach etwa einem Tag neue, intensiver gefärbte Kristalle der Folgeprodukte. Im Gegensatz hierzu zeigten Verbindungen der Kombination $[(\text{R}^{\text{I}}\text{Ge})_4\text{S}_6]$ keine Empfindlichkeit gegenüber Sonnenlicht, während das höhere Homologe $[(\text{R}^{\text{I}}\text{Ge})_4\text{Te}_6]$ unter vollständiger Zersetzung zu Polytelluriden reagiert.

Das anorganische Gerüst von Verbindung **3** ähnelt strukturell dem Noradamantan in Verbindung **D**. Unterschiede bestehen jedoch in der Peripherie, da **20** über drei organische Liganden und einen Selenidliganden, Verbindung **D** über vier organische Liganden verfügt. Die negative Ladung des terminalen Selenidliganden in **20** wird über ein Na^+ -Kation kompensiert. Dieses wird von Lösungsmittelmolekülen sowie Carbonylsauerstoffatomen abgesättigt. Der ionische Charakter bestimmt die Anordnung im kristallinen Feststoff.

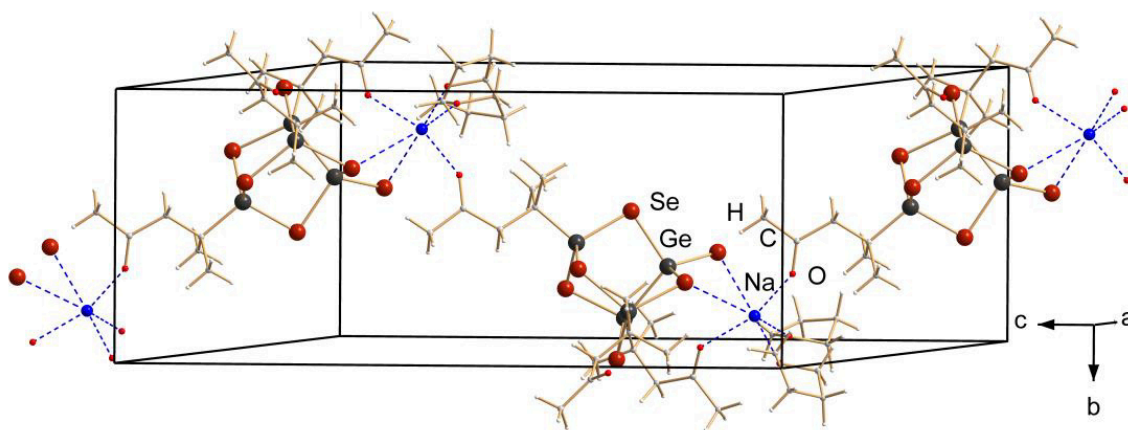


Abb. 41 *Darstellung der Molekülstruktur der asymmetrischen Einheit von Verbindung **20**. Deutlich zu erkennen ist der Aufbau der zickzack Struktur und die damit verbundene Verknüpfung der einzelnen Käfige über die enthaltenen Natriumkation.*

Bei genauerer Untersuchung der in Tab. 13 aufgeführten Strukturparameter fällt auf, dass die terminale Ge–Se-Bindung im Vergleich zu den Bindungen innerhalb des Noradamantans stark verkürzt ist.

Tab. 13 *Ausgewählte Abstände und Winkel in Verbindung 20*
(ter = terminales Selenatom).

Strukturparameter	Abstände / Å ; Winkel / °
Ge–Se	2.3691(16)-2.4156(15)
Ge–Se _{ter}	2.2502(16)
Ge–C	1.969(11)-2.012(12)
Ge–Ge	2.4896(14)
C–C	1.49(2)-1.52(6)
C–O	1.265(1)-1.295(4)
C–Ge–Se	105.6(3)-107.4(3)
Se _{ter} –Ge–Se	108.11(6)-111.16(6)
C–Ge–Ge	121.7(3)
Se _{ter} –Ge–Ge	123.30(6)
Se–Ge–Se	104.64(6)-113.92(6)
Ge–Se–Ge	91.89(5)-104.73(6)

Die Entstehung von **20** ist als Seitenweg der Isomerisierung eines Doppeldeckers in die Adamantanstruktur zu verstehen. Neben den Reaktionsbedingungen ist hierbei auch die organische Gruppe R¹ essentiell für die Entstehung von **20**, da sie durch Hyperkonjugation ein entstehendes kationisches Intermediat stabilisieren kann. Ein möglicher Entstehungsmechanismus ist in Abb. 42 illustriert.

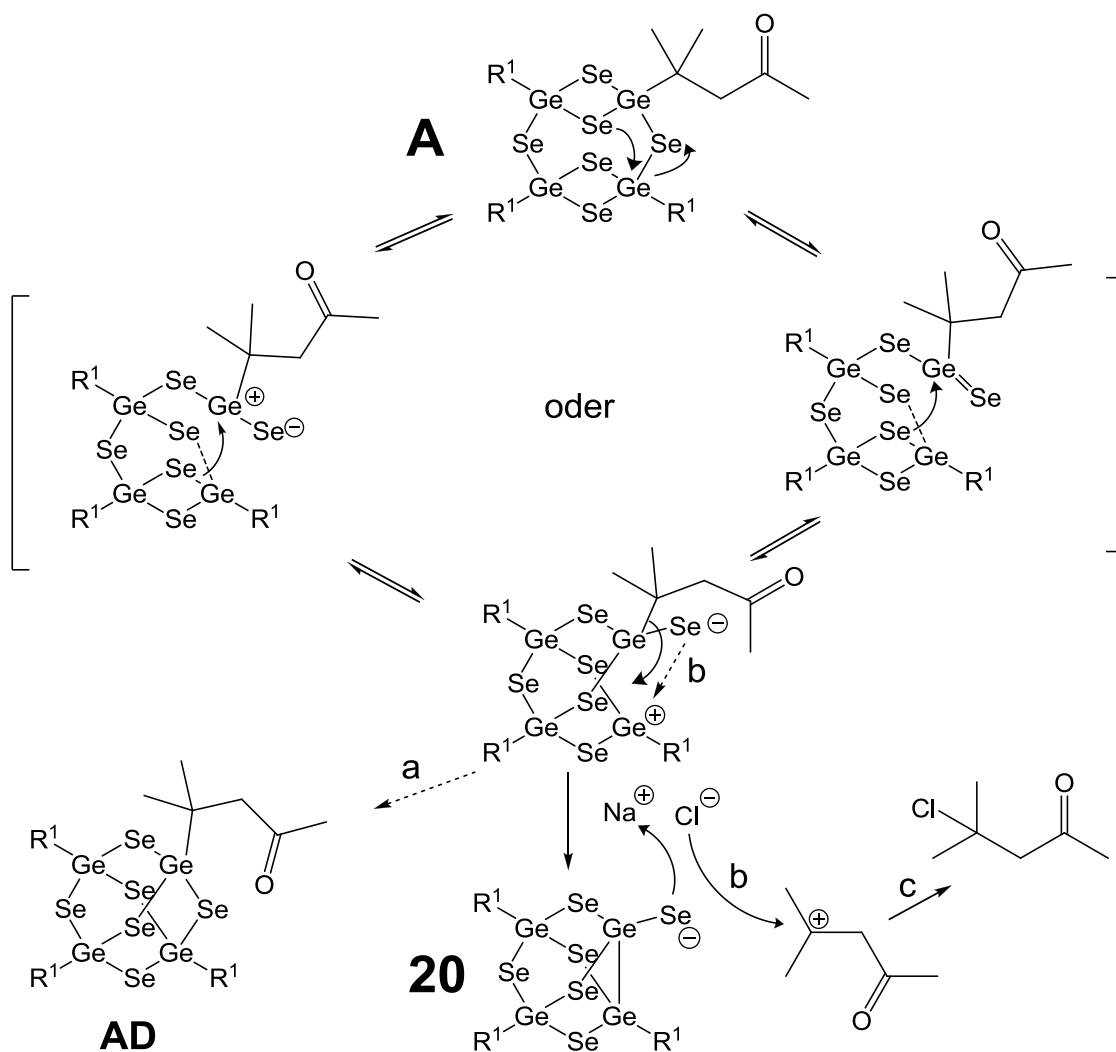


Abb. 42

Vorschlag zum Entstehungsmechanismus von Verbindung **20**: Durch Absorption von Licht wird eine Strukturumwandlung des Ge/Se-Käfigs mit dem Doppeldecker-Motiv **A** zum thermodynamisch begünstigten Adamantan-Motiv **AD** induziert (Weg *a*). Hierbei stellt die Ausbildung von **20** einen entropisch begünstigten Seitenweg dar, welche aufgrund der durch Hyperkonjugation der endständigen Methygruppen besonders stabilisierten Abgangsgruppe (Weg *b*) denkbar ist. Durch einen anschließenden nucleophilen Angriff eines in der Lösung befindlichen Cl⁻-Anions bildet sich ein chloriertes Produkt aus (Weg *c*).

Wird Verbindung **A** energetisch angeregt, sei es durch Wärme^[18], den Austausch der organischen Periphäre wie beispielsweise bei der Synthese von **18** oder, wie in diesem Fall, mittels Sonnenlicht, führt dies zur Destabilisierung einer oder mehrerer Ge-Se-Bindungen. Entstehende Intermediate haben neben der Möglichkeit, gemäß Weg a unter Umorganisation des anorganischen Käfigs zur Adamantanstruktur zu gelangen, auch die Möglichkeit einer neuen Ge–Ge-Bindungsknüpfung. Hierbei kann der organische Ligand als Abgangsgruppe fungieren, weil ein tertiäres Kation entsteht (Weg b). Dieses reagiert jedoch sogleich mit freien Chlorid-Anionen, aus dem bei der Synthese von **A** als Nebenprodukt anfallenden Natriumchlorid, welches in geringem Maße (1.42 mg/mL^[57]) in THF löslich ist, löslich ist, zu 4-Chlor-4-methyl-2-pentanon (Weg c). ¹³C-NMR-Spektroskopie bestätigt durch Signale bei 31.4, 32.8, 49.4, 51.4, 209.5 ppm die Entstehung dieser organischen Verbindung.

3.3.2 Quantenchemische Untersuchungen

Verwendete Methoden

Die im folgenden Teil der Arbeit beschriebenen, quantenchemischen Rechnungen wurden mit dem Programmsystem Turbomole[®][58,59] in der Version 5.10 durchgeführt. Hierbei wurde als Methode die Dichtefunktionaltheorie (DFT) in Kombination mit der *Resolution of the Identity* (RI)-Näherung verwendet, welche bei gleichbleibend hoher Genauigkeit der Ergebnisse eine Minimierung der aufzuwendenden Rechenzeit bewirkte. Energien^[60,61] und Geometrien^[62] wurden unter Verwendung des B88 Austauschfunktional^[63–65] sowie des P86 Korrelationsfunktional^[66,67] berechnet. Es kamen def2-TZVP Basissätze^[68] (TZVP = triple zeta valence plus polarization) in Kombination mit den entsprechenden Auxiliärbasisätzen^[69–70] zum Einsatz, um die äußeren Schalen mit triple- ζ Qualität zu beschreiben. Eine Optimierung von Geometrie und elektronischer Struktur erfolgte simultan ohne eine Beschränkung der Symmetrie (C-1 Symmetrie), wobei die Konvergenzkriterien der verwendeten Programme den Standardeinstellungen entsprachen. Die grafische Auswertung erfolgte mit den Programmen gOpenMol,^[71,72] und Diamond 3.2h.^[73]

Bei der Synthese organofunktionalisierter Tetrelchalkogenid-Custer wurden im Wesentlichen drei Käfigmodifikationen beobachtet. Hierbei handelt es sich um die in Abb. 43 illustrierten isomeren Strukturen mit Doppeldecker- oder Adamantan-Gerüst sowie die vermutlich durch Fragmentierung eines Adamantan-Käfigs entstandene Noradamantan-Struktur. Um diese Variation zu verstehen, bedarf es der Kenntnisse der energetischen Stabilität des jeweiligen Strukturmotives.

Basierend auf den Kristallstrukturen der Verbindungen **A** (DD), **C** (AD) und **D** (NA) konnten mit Hilfe des Programms Avogadro^[Lit] die Strukturen aller T/E-Kombinationen (T=Ge, Sn, E=S, Se, Te) und verschiedener organischer Substituenten generiert werden. Diese Strukturen dienten als Input für die mit Hilfe des Programmsystem Turbomole[®] angefertigten quantenchemischen Untersuchungen mit den eingangs genannten Methoden.

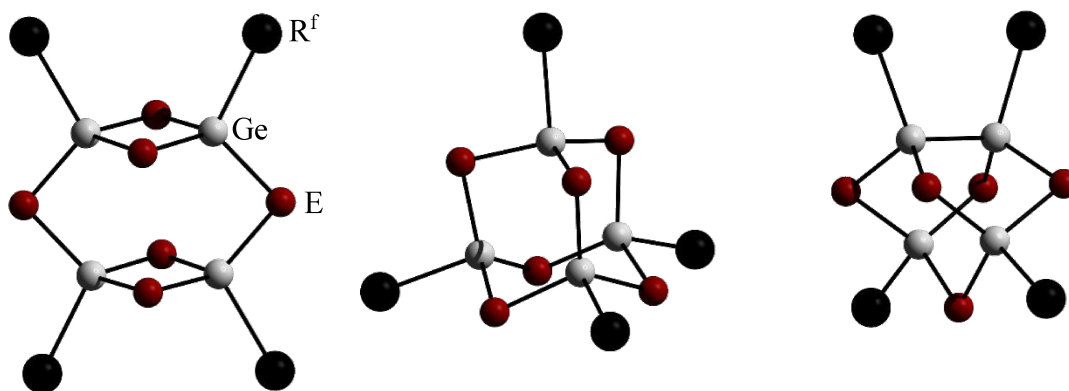


Abb. 43 Vergleich der anorganischen Struktur motive verschiedener Germaniumchalkogenid-Cluster: Doppeldecker- DD (links), Adamantan- AD (Mitte) und Noradamantan-Struktur NA (rechts) mit Ge = Germaniumatom, E = Chalkogenatom. Die organischen Substituenten R^f sind vereinfacht als schwarze Kugeln abgebildet.

Konfiguration der organischen Liganden

Eine Vielzahl der bislang charakterisierten Germaniumchalkogenid-Cluster zeigten Polymorphismus. Neben Packungseffekten ist dies auf die unterschiedliche Rückkoordination der organischen Substituenten an den zentralen anorganischen Käfig, respektive das Germaniumatom zurückzuführen. Um im Folgenden einen Vergleich der Struktur motive zu ermöglichen, ist es erforderlich, zunächst die energetisch bevorzugte Konfiguration der organischen Liganden eines jeden Struktur motives zu ermitteln.

Im Falle des Doppeldeckermotivs resultieren durch die Rotation der organischen Gruppe um C–C-Bindungen zahlreiche Konformere, von denen die sieben energetisch unterschiedlichsten berechnet wurden. Die Rückkoordinationen zwischen Tetrel- und Sauerstoffatom bewirkt hierbei die Entstehung von bis zu vier Fünfringen, sodass sich für die Nomenklatur der jeweiligen Konformere die Bezeichnung DD^{0Z} (kein Ring geschlossen) bis DD^{4Z} (alle Ringe geschlossen) anbietet. Ferner entstehen im Falle der zweifachen Rückkoordination drei mögliche Konfigurationen, welche es zu unterscheiden gilt. Befinden sich zwei infolge der Rückkoordination entstandene Fünfringe benachbart an einem Germaniumchalkogenid-Vierring (*cis*) wird im Folgenden die Nomenklatur DD^{2Zc} verwendet. Liegen die Fünfringe nebeneinander, jedoch an verschiedenen Germaniumchalkogenid-Vierringen (*bis*), sei ihre Bezeichnung DD^{2Zb} bzw. im Falle zweifacher Rückkoordination ohne Nachbarschaft

(*trans*) die Bezeichnung DD^{2Zt} . Die folgende Abb. 44 verdeutlicht diese Nomenklatur der möglichen Rotationsisomere.

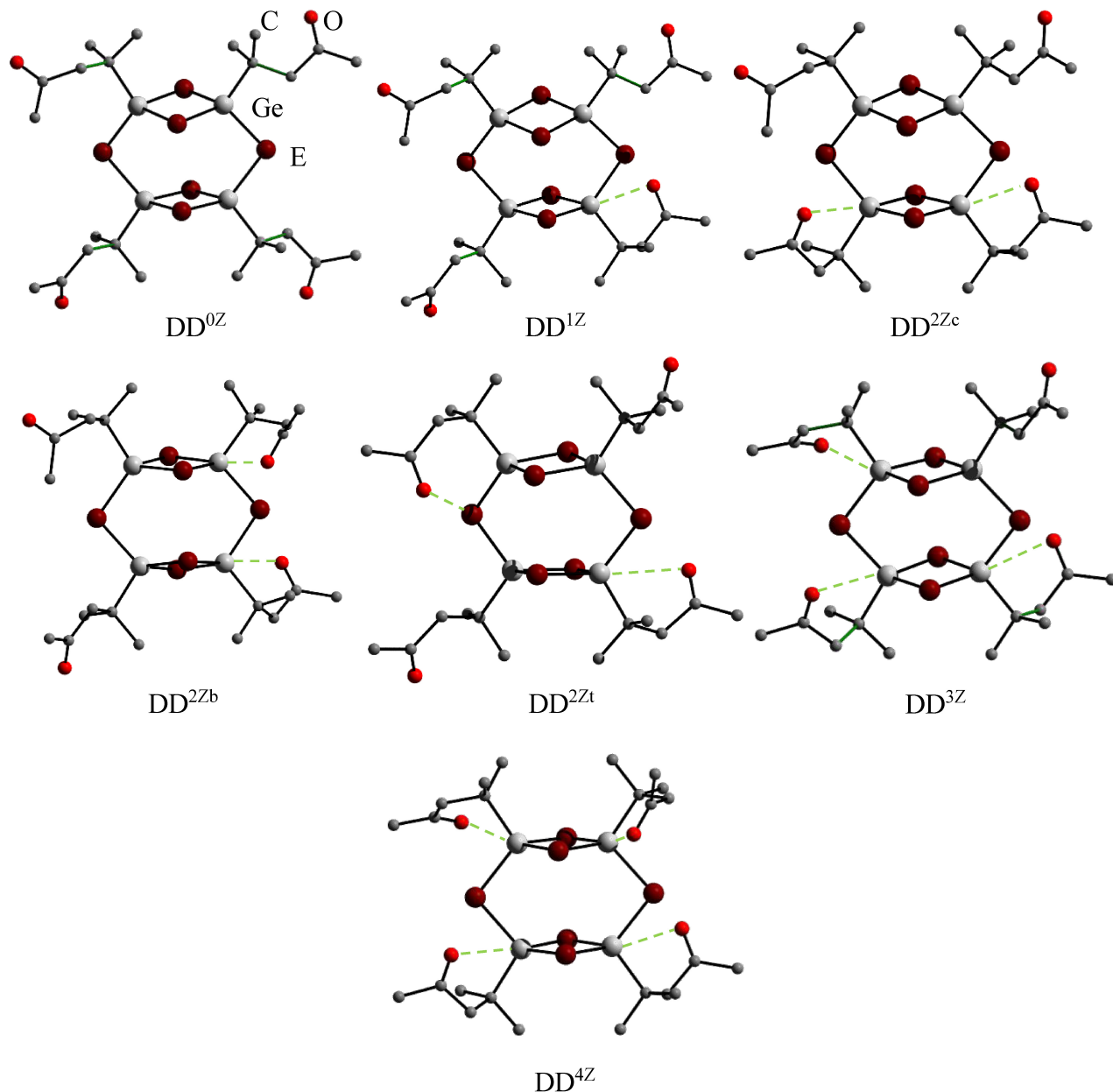


Abb. 44 Grafische Abbildung der berechnete Strukturisomere eines Germaniumchalkogenid-Clusters mit Ketonfunktionalität (R^I) in DD-Modifikation. Der Übersicht halber werden Wasserstoffatome nicht gezeigt. Die O...Ge-Rückkoordination ist in grün und gestrichelt eingezeichnet.

Beim Vorliegen des Germaniumchalkogenid-Clusters in einer Adamantan-Struktur ist aufgrund der Tetraedersymmetrie keine Unterscheidung der zweifach koordinierenden Konformere AD^{2Z} in *cis*, *bis* und *trans* möglich, da diese identisch sind. Die Anzahl der zu betrachtenden Konformere verringert sich demzufolge auf fünf Individuen.

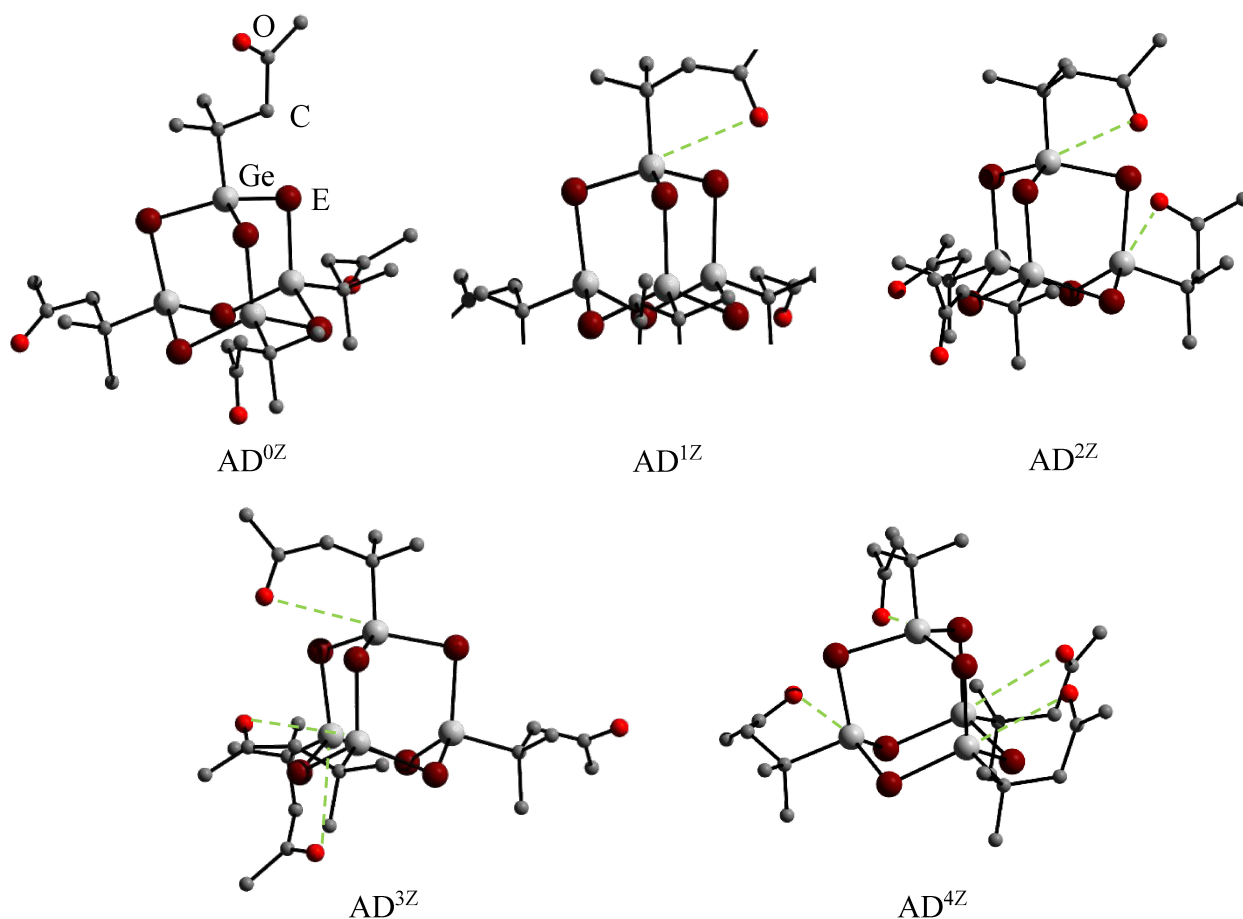


Abb. 45 Grafische Abbildung der berechnete Strukturisomere eines Germaniumchalkogenid-Clusters mit Ketonfunktionalität (R^I) in AD-Modifikation. Der Übersicht halber werden Wasserstoffatome nicht gezeigt. Die O...Ge-Rückkoordination ist in grün und gestrichelt eingezeichnet.

Der Vollständigkeit halber sei an dieser Stelle erwähnt, dass bei der Berücksichtigung der im organischen Liganden R^I enthaltenen Methylgruppen weitere zahlreiche Rotationsisomere denkbar sind. Nachdem diese exemplarisch für das Isomer AD^{4Z} bestimmt und für energetisch gleichwertig (Abweichung der Gesamtenergien deutlich unterhalb des Fehlerbereichs der Methode) befunden wurden, wurde in den weiteren

Vergleichen auf diese umfangreiche Prozedur verzichtet. Auch erwiesen sich bei vorliegender DD-Struktur die beiden Isomere DD^{2Zc} und DD^{2Zb} als energetisch nicht unterscheidbar, weshalb diese im Folgenden als DD^{2Zcb} bezeichnet werden.

Die in den beiden Abb. 44 und 45 gezeigten Konformeren wurden für die Elementkombinationen Ge/S, Ge/Se sowie Ge/Te unter Verwendung des Liganden R^1 bestimmt, sowie die Energiedifferenzen ΔE zu dem thermodynamisch begünstigten Konformer errechnet. Die Ergebnisse der Rechnungen für 0 K in der Gasphase sind in den Tabellen 14-16 zusammengefasst.

Tab. 14 *Energieunterschiede verschiedener Konformere $[(RGe)_4S_6]$ mit $R^1 = CMe_2CH_2COMe$ in kJ/mol.*

	0Z	1Z	2Z(cb)	2Zt	3Z	4Z
DD	4.9	2.4	1.0	1.0	0.4	0
AD	0	8.8	13.7	/	23.2	33.1

Tab. 15 *Energieunterschiede verschiedener Konformere $[(RGe)_4Se_6]$ mit $R^1 = CMe_2CH_2COMe$ in kJ/mol.*

	0Z	1Z	2Z(cb)	2Zt	3Z	4Z
DD	5.4	2.8	1.0	1.0	0.5	0
AD	0	7.9	13.5	/	22.9	31.9

Tab. 16 *Energieunterschiede verschiedener Konformere der $[(RGe)_4Te_6]$ -Käfige mit $R = CMe_2CH_2COMe$ in kJ/mol.*

	0Z	1Z	2Z(cb)	2Zt	3Z	4Z
DD	5.7	3.9	1.1	1.8	0.4	0
AD	0	3.5	12.3	/	20.5	29.1

Für alle drei Elementkombinationen stellen die Konformere DD^{4Z} sowie AD^{0Z} die günstigste Anordnung für die organischen Liganden dar. Lediglich die absoluten Energiedifferenzen variieren in Abhängigkeit des Chalkogens, was auf deren unterschiedliche Atomradien, sowie die damit zusammenhängenden repulsiven Wechselwirken mit einem rückkoordinierenden Sauerstoffatom des Liganden

zusammenhängt. Auffällig ist, dass bei dem Vorliegen einer Adamantanstruktur sich die Konformere AD^{0Z} sowie des nächst günstigen AD^{1Z} stark unterscheiden, während bei einer Doppeldeckerstruktur die Konformere energetisch dicht beieinander liegen.

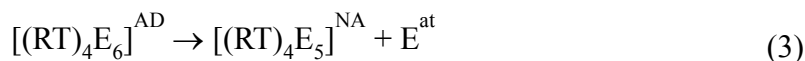
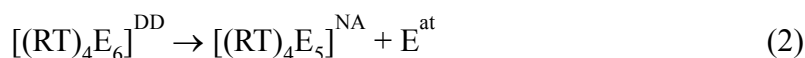
Somit ist verständlich, warum (abseits von Packungseffekten) die Kristallstrukturen der mit R^1 funktionalisierten Verbindungen (vgl. die Rückkoordination in **A** und **B** auf S.12) deutlich schlechtere Gütefaktoren und eine erhöhte Tendenz zu polymorphem Kristallwachstum zeigen. Auch scheinen rückkoordinierende Liganden für die Ausbildung des Doppeldeckermotives erforderlich, während im Umkehrschluss nicht oder nur unzureichend koordinierende Liganden vermutlich andere Struktur motive (Adamantan / Noradamantan) begünstigen.

Energetischer Vergleich der Struktur motive (AD, DD, und NA) für verschiedene organische Liganden (R^1 / R^2) und Tetrel/Chalkogen-Elementkombinationen (Tetrele = Sn, Ge; Chalkogene = S, Se, Te)

Im vorangehenden Kapitel wurde erläutert, wie die energetisch bevorzugten Konformere der beiden dominanten Struktur motive "Doppeldecker" (DA) bzw. "Adamantan" (AD) ermittelt wurden. Entsprechende Rechnungen wurden nun für Germaniumchalkogenid-Cluster mit Noradamantan-Struktur (NA) wiederholt. Im folgenden Abschnitt soll nun der energetische Vergleich verschiedener Struktur motive mit unterschiedlichen organischen Liganden und Elementkombinationen erfolgen. Sofern die erhaltenen Daten gut mit den experimentellen Beobachtungen korrelieren, könnte dies eine Struktur vorhersage für zukünftig zu synthetisierender Tetrelchalkogenid-Cluster auf Basis quantenchemischer Rechnungen ermöglichen. Die verwendeten Energiewerte der einzelnen Struktur motive entsprechen hierbei ihren günstigsten Konformeren DD^{4Z} , AD^{0Z} sowie NA^{0Z} , weshalb im Folgenden lediglich die Bezeichnungen DD, AD und NA verwendet werden.

Ein energetischer Vergleich der Struktur motive liefert die Reaktionsenergie ($\Delta E = E_{\text{Produkte}} - E_{\text{Edukte}}$) gemäß der folgenden Reaktionsschritte (Gleichung 1-3). Hierbei sei zu beachten, dass eine Struktur umwandlung in eine NA-Struktur einer Fragmentierungsreaktion entspricht weshalb ein Chalkogenatom (E^{at} , $E = \text{S, Se, Te}$) auf Seiten der Produkte ergänzt wurde. Der Fehler der daraus entsteht, dass das Chalkogen

in praxi nicht atomar anfallen, ist systematisch und kann im Vergleich der Reaktionen untereinander in erster Näherung vernachlässigt werden.



$[(RT)_4E_6]^{AD}$ und $[(RT)_4E_6]^{DD}$ verfügen als Strukturisomere über eine gleiche Anzahl an Atome und Bindungen, folglich ergibt sich aus der Subtraktion der Gesamtenergie des Eduktes E_{AD} von der des Produktes E_{DD} die Reaktionsenergie (Gleichung 4)

$$\Delta E_{DD-AD} = E_{DD} - E_{AD} \quad (4)$$

Diese Vorgehensweise ist jedoch nur für isodesmische Reaktionen gültig, nicht für eine Fragmentierungsreaktion wie die Umwandlung von $[(RT)_4E_6]^{AD}$ zu $[(RT)_4E_5]^{NA}$. Hierbei entstehen aus zwei T–E-Bindungen der Reaktanden eine T–T-Bindung auf Produktseite, folglich muss neben der Gesamtenergie eines Chalkogenatoms eine zusätzliche T–E-Bindung auf Produktseite ergänzt werden um pseudo-isodesmische Bedingungen zu schaffen und den systematischen Fehler zu minimieren.

Eine Berechnung einer T–E-Bindungsenergie E_{T-E} erfolgte über zwei Stufen bezüglich der Atomisierungsreaktionen (Gleichungen 5 und 6):



Gemäß (5) kann durch eine einfache mathematische Umstellung der Reaktionsenergie $\Delta E_{2H+E-H E} = [2 \cdot E_H + E_E + 2 \cdot E_{H-E}] - E_{H E}$ zunächst die Energie einer H–E-Bindung E_{H-E} bestimmt werden. Im Folgeschritt wird unter Verwendung von (6), erneut durch eine einfache mathematische Umformung der Reaktionsenergie

$$\Delta E_{T+4E+4H-T(EH)_4} = [T + 4 \cdot E_E + 4 \cdot E_H + 4 \cdot E_{H-E} + 4 \cdot E_{T-E}] - E_{T(EH)_4}$$

direkt die Bindungsenergie einer Tetrel–Chalkogenid-Bindung E_{T-E} bestimmt.

Die Berechnung der Reaktionsenergien gemäß (2) und (3) lässt sich somit unter pseudo-isodesmischen Bedingungen wie folgt beschreiben (Gleichungen 7 und 8):

$$\Delta E_{\text{NA-DD}} = [E_{\text{NA}} + E_{\text{E}} + E_{\text{T-E}}] - E_{\text{DD}} \quad (7)$$

$$\Delta E_{\text{NA-AD}} = [E_{\text{NA}} + E_{\text{E}} + E_{\text{T-E}}] - E_{\text{AD}} \quad (8)$$

Nachdem mittels DFT-Rechnungen die Gesamtenergiewerte verschiedener Tetrelchalkogenid-Cluster mit Keton- (R^1) und Säurefunktion (R^2) bestimmt wurden, ermöglichten die Gleichungen 4, 7 und 8 die Ermittlung der Reaktionsenergien. Die erhaltenen Werte sind Tabelle 17 zu entnehmen.

Tab. 17 *Reaktionsenergien verschiedener Strukturumwandlungen, sortiert nach Elementkombination und organischer Funktionalisierung R^f . Die Angabe der Energiewerte erfolgt in kJ/mol. Fett gedruckte Werte heben den Fall einer exothermen Strukturumwandlung hinsichtlich NA grafisch hervor.*

T/E	$\text{R}^1 = \text{CMe}_2\text{CH}_2\text{COMe}$			$\text{R}^2 = \text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$		
	$\Delta E_{\text{DD-AD}}$	$\Delta E_{\text{NA-DD}}$	$\Delta E_{\text{NA-AD}}$	$\Delta E_{\text{DD-AD}}$	$\Delta E_{\text{NA-DD}}$	$\Delta E_{\text{NA-AD}}$
Ge/S	19.42	70.01	89.43	23.27	40.81	64.08
Ge/Se	11.35	47.41	58.76	16.82	13.27	30.09
Ge/Te	1.71	19.52	21.23	10.41	-19.46	-9.06
Sn/S	-23.71	104.76	81.06	9.60	68.86	78.46
Sn/Se	-27.77	85.91	58.14	4.29	49.80	54.08
Sn/Te	-29.04	55.96	26.92	2.11	20.00	22.11

Die erhaltenen Reaktionsenergien lassen mehrere Aussagen zu:

1. Innerhalb der Gasphase bei 0 K ist eine Adamantan-Modifikation bei mit R^1 funktionalisierten Germaniumchalkogenid-Clustern thermodynamisch begünstigt. Der Übergang zu schwereren Chalkogeniden verringert den Energieunterschied jedoch zunehmend, sodass bei der Elementkombination Ge/Te kein aussagekräftiger Energieunterschied zwischen AD- und DD-Motiv vorliegt.

2. Bei einer Funktionalisierung mit R^2 ist dieser Trend erneut beobachtbar, jedoch handelt es sich bei der schwersten Elementkombination Ge/Te um eine energetische Bevorzugung der NA-Modifikation.
3. Zinnchalkogenid-Cluster werden strukturell merklich stärker durch Ligandenrückkoordination beeinflusst. Der DD-Käfig ist im Falle des organischen Liganden R^1 gegenüber AD- und NA-Struktur thermodynamisch bevorzugt.

Im Sinne einer möglich umfangreichen Betrachtung verschiedener Tetrelchalkogenid-Cluster wurde die zu den Daten in Tab. 17 führende Methode auch zur Berechnung neuartiger Strukturen verwendet. Hierbei spielten die organischen Liganden R^5 = Derivat in 3-Position der Dipropionsäure und R^6 = Derivat in 3-Position des Propannitril eine übergeordnete Rolle, da, wie eingehend aus vorangehenden Kapiteln bekannt (Verbindungen **11** - **14**), zuvor erhaltene experimentelle Ergebnisse einen Vergleich mit Ergebnissen der quantenchemischen Rechnungen ermöglichen.

Tab. 18 *Reaktionsenergien verschiedener Strukturumwandlungen, sortiert nach Elementkombination und organischer Funktionalisierung R^f . Die Angabe der Energiewerte erfolgt in kJ/mol. Fett gedruckte Werte heben den Fall einer exothermen Strukturumwandlung hinsichtlich NA grafisch hervor.*









T/E	$R^5 = \text{CH}(\text{CH}_2\text{COOH})_2$			$R^6 = \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN}$		
	$\Delta E_{\text{DD-AD}}$	$\Delta E_{\text{NA-DD}}$	$\Delta E_{\text{NA-AD}}$	$\Delta E_{\text{DD-AD}}$	$\Delta E_{\text{NA-DD}}$	$\Delta E_{\text{NA-AD}}$
Ge/S	25.31	44.97	70.28	22.17	40.61	62.78
Ge/Se	17.98	13.27	31.25	15.48	12.91	28.39
Ge/Te	10.67	-23.46	-12.79	9.56	-9.42	0.14
Sn/S	9.40	69.86	79.26	10.30	70.18	80.48
Sn/Se	3.99	49.71	53.70	5.19	50.78	55.97
Sn/Te	1.85	19.99	21.84	2.14	20.41	22.55

An dieser Stelle wird deutlich, dass die zuvor getroffenen Aussagen eine allgemeine Gültigkeit für verschiedene nicht rückkoordinierende Liganden besitzen. In den meisten Fällen ist eine Adamantanstruktur innerhalb des Tetrelchalkogenid-Clusters zu








erwarten, lediglich bei der Elementkombination Ge/Te besteht eine Ausnahme. Dort ist vielmehr ein Noradamantanmotiv das thermodynamisch stabilere Produkt.

Zum Zwecke eines anschaulichen Vergleiches zwischen quantenchemischen Rechnungen und experimentellen Ergebnisse sind in den Tab. 19 und 20 die jeweils bevorzugten Käfigstrukturen verschiedener Cluster aufgeführt. Da der Fokus dieser Arbeit deutlich auf Germaniumverbindungen lag, so dass experimentelle Ergebnisse für Zinnchalkogenid-Cluster nicht in ausreichendem Maße vorliegen, sei die Gegenüberstellung an dieser Stelle auf Germaniumchalkogenid-Cluster beschränkt.

Tab. 19 *Vergleich der laut DFT-Rechnungen thermodynamisch günstigsten Struktur motive (schwarz hinterlegt) und der experimentell erhaltenen Strukturen (orangefarbener Kristall).*

T/E	$R^1 = \text{CMe}_2\text{CH}_2\text{COMe}$			$R^2 = \text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$		
	AD	DD	NA	AD	DD	NA
Ge/S						
Ge/Se						
Ge/Te						

Tab. 20 *Erweiterung des Vergleich aus Tab.19 um Strukturen mit den organischen Liganden R^5 und R^6 .*

T/E	$R^5 = \text{CH}(\text{CH}_2\text{COOH})_2$			$R^6 = \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN}$		
	AD	DD	NA	AD	DD	NA
Ge/S						
Ge/Se						
Ge/Te						

In erster Näherung ist eine gute Übereinstimmung zwischen experimentellen Ergebnissen und der auf Basis quantenchemischer Rechnungen getroffenen Strukturprognose zu sehen. Ein genaueres Betrachten der drei Ausreißer zeigt zudem in

den Fällen einer Ge/Te-Elementkombination einen sehr geringen energetischen Unterschied von 1.71 kJ/mol (R^1) respektive 0.14 kJ/mol (R^6) zwischen den beiden Strukturmotiven, was sich im Bereich des Fehlers der Methode bewegt. Lediglich bei einem der 36 berechneten Struktur motive (Ge/Se, R^1) lassen sich experimentelle und quantenchemische Ergebnisse etwas schlechter in Einklang bringen, da hier das gefundene Isomer (DD) um 11.35 kJ/mol ungünstiger ist als der berechnete Favorit (AD). Die dritte Alternative (NA) jedoch wäre um 47.41 kJ/mol und damit deutlich ungünstiger, was das Ergebnis immerhin in gewissen Grenzen rechtfertigt.

Somit konnte in diesem Kapitel die thermodynamisch begünstigten Käfigmodifikationen eines jeden Tetrelchalkogenid-Clusters ermittelt und eine potenzielle, quantenchemische Methode zur Strukturvorhersage bislang nicht synthetisierter Verbindungen mit neuen organischen Funktionalitäten in Aussicht gestellt werden.

Bestimmung der gemeinsamen Bindungselektronen innerhalb einer $C\equiv N$ -Dreifachbindung verschiedener, mit Propannitril funktionalisierter Verbindungen

Wie bereits auf S.51 angedeutet, sollten im folgenden und letzten Teil der quantenchemischen Untersuchungen die elektronischen Beschaffenheit verschiedener C–N-Dreifachbindungen betrachtet werden. Motivation hierfür sei die auffällige Bindungsverkürzung innerhalb der terminalen Nitrilgruppe verschiedener Germaniumchalkogenid-Cluster (**12-14**) im Vergleich zur ebenfalls mit der organischen Gruppe $R^6 = CH_2CH_2CN$ funktionalisierten Vorstufe **4**. Im Sinne einer experimentnahen Populationsanalyse erfolgte an dieser Stelle lediglich eine geringe Strukturoptimierung auf Basis der erhaltenen Kristallstrukturdaten, jedoch keine Ermittlung der energetisch begünstigten Konformere.

Prinzipiell bestehen für die Bestimmung der elektronischen Verhältnisse zwischen zwei Atomen zwei etablierte Methoden zur Wahl. Die erstere, eine Analyse der Overlap-Werte nach *Mulliken*^[74], woraus sich die zwischen den Atomen lokalisierte Überlappungspopulationen (sprich die Elektronen „in den Bindungen“) bestimmen lassen, zeigte jedoch für gewöhnlich bei großen Basissätzen (wie bei den in dieser Arbeit verwendeten def2-TZVP) sehr große Partialladungen.^[75] Die Folge hieraus sind inkonsistente und somit unzureichende Ergebnisse.

Aus diesem Grund erfolgte die Bestimmung der elektronischen Beschaffenheiten innerhalb der Nitrilgruppen mittels NBO-Analyse (engl.: *natural bond orbital*).^[76] Zuvor erhaltene kanonische Molekülorbitale (MOs) werden hierbei in einer Weise transformiert, dass Lokalisierungen an Atomen (NAOs, engl.: *natural atomic orbitals*) sowie zwischen Atompaaren (NBOs, engl.: *natural bond orbitals*) erhalten werden. Anhängig von den verwendeten NAOs lassen sich unterschiedliche Bindungsarten untersuchen. Während die Verwendung von NAOs mehrerer Atome NBOs erzeugen, welche Mehrzentrenbindungen (z.B. Zwei-Elektronen-Zwei-Zentren-Bindungen) entsprechen, werden in dieser Fallstudie C-N-Atompaare verwendet um dem Bild dreier Zwei-Elektronen-Zwei-Zentren-Bindungen innerhalb der Nitrilgruppe zu entsprechen.

Neben den Verbindungen $\text{Cl}_3\text{GeCH}_2\text{CH}_2\text{CN}$ (= Cl_3GeR^6 , **4**), $[(\text{R}^6\text{Ge})_4\text{S}_6]$ (**12**) und $[(\text{R}^6\text{Ge})_4\text{Se}_6]$ (**13**) in AD-Modifikation sowie $[(\text{R}^6\text{Ge})_4\text{Te}_5]$ (**14**), welche über eine NA-Struktur verfügt, wurden auch weitere denkbare Käfigmotive und deren Auswirkung auf die elektronischen Verhältnisse innerhalb einer terminalen Nitrilgruppe untersucht. Eine Sammlung ausgewählter *shared electron numbers* (SEN) der betreffenden Bindung, die ein Maß für die Zahl an Bindungselektronen darstellen (jedoch nicht identische mit der formalen Zahl nach Lewis zugeordneter Bindungselektronen sind), ist Tab. 21. Um einen Vergleich verschiedener Moleküle zu ermöglichen, wurden die erhaltenen Zahlenwerte der SEN für C–C-Bindung k (siehe Abb. 46) auf zwei Elektronen normiert.

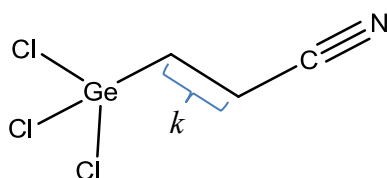


Abb. 46 Positionierung der, für die Normierung verwendeten C–C-Bindung k innerhalb eines Nitrils, exemplarisch für (**4**).

Eine Übersicht der ermittelten, normierten SEN verschiedener Nitrile ist Tab. 21 zu entnehmen.

Tab.21 *Shared electron numbers (SEN) ausgewählter Nitrile.*

Struktur(motiv)	SEN in C≡N-Bindung
Cl_3GeR^6 (4)	3.63
AD $[(\text{R}^6\text{Ge})_4\text{S}_6]$ (12)	4.25
DD $[(\text{R}^6\text{Ge})_4\text{S}_6]$	4.25
NA $[(\text{R}^6\text{Ge})_4\text{S}_5]$	4.25
AD $[(\text{R}^6\text{Ge})_4\text{Se}_6]$ (13)	4.25
DD $[(\text{R}^6\text{Ge})_4\text{Se}_6]$	4.24
NA $[(\text{R}^6\text{Ge})_4\text{Se}_5]$	4.25
AD $[(\text{R}^6\text{Ge})_4\text{Te}_6]$	4.32
DD $[(\text{R}^6\text{Ge})_4\text{Te}_6]$	4.23
NA $[(\text{R}^6\text{Ge})_4\text{Te}_5]$ (14)	4.32

Eine höhere SEN entspricht in dem vorliegenden Beispiel einer gegenüber Hydrierungsreaktionen unreaktiveren C≡N-Bindung und bewirkt eine Herabsetzung der Bindungslänge.

Bereits in der Betrachtung der Kristallstrukturdaten von **(4)**,**(12)**,**(13)**,**(14)** war ersichtlich, dass Tetrelchalkogenid-Cluster im Vergleich zu Verbindung **4** eine verkürzte C≡N-Bindungslänge aufweisen.

Unter Berücksichtigung der in Tab.21 zusammengetragenen Zahlenwerte lassen sich folgende Aussagen treffen:

- Unabhängig von der Elementkombination bewirkt das Vorliegen einer Cluster-Verbindung eine deutlich erhöhte SEN innerhalb der terminalen $C\equiv N$ -Bindung.
- Die Cluster-Modifikation (AD / DD / NA) hat keinen deutlichen Einfluss auf die SEN der terminalen $C\equiv N$ -Bindung.
- Beim Übergang zu den höheren Homologen ist ein Einfluss der Elementkombination lediglich bei den tellurhaltigen Verbindungen beobachtbar.

In Folge dessen sollten terminale $C\equiv N$ -Bindungen innerhalb Verbindung **4** eine deutlich erhöhte Reaktivität (hinsichtlich Hydrierungsreaktionen) zeigen, was in Einklang zu den experimentellen Befunden aus Kapitel 3.2 steht. Eine Hydrierung von **4** war unter vergleichsweise milden Bedingungen möglich, während die Verbindungen **12** und **13** eine hohe chemische Stabilität aufwiesen

4 Zusammenfassung und Ausblick

Die hier vorgestellte Arbeit umfasst zunächst Synthese und Charakterisierung verschiedener funktionalisierter Organotetreltrichloride Cl_3TR^f ($\text{T} = \text{Ge}, \text{Sn}$; $\text{R}^f =$ funktionelle organische Gruppe), welche als Edukte für die Synthese neuartiger Tetrelchalkogenid-Cluster dienen sollten. In weiteren Schritten wurden die erhaltenen Clusterverbindungen derivatisiert und es wurden auf Basis der experimentellen Beobachtungen eingehende experimentelle und /oder quantenchemisch durchgeführte Untersuchungen bezüglich Stabilität und Reaktivität unternommen.

Eine Syntheseoptimierung bereits etablierter Hydrogermylierungs-/Hydrostannylierungs-Reaktionen ermöglichte neben einer erstmaligen, kristallographischen Untersuchung der aus Vorarbeiten bekannten Verbindung **a** Cl_3GeR^1 ($\text{R}^1 =$ Derivat in 3-Position des 4-Methylpentanon) auch die Darstellung verschiedener Säurederivate tragender Verbindungen (**1** : $\text{R}^3 =$ Derivat in 3-Position des Propionsäuremethylester, **2** : $\text{R}^4 =$ Derivat in 3-Position des Propionsäureethylester, **3** : $\text{R}^5 =$ Derivat in 3-Position der Dipropionsäure sowie **4** : $\text{R}^6 =$ Derivat in 3-Position des Propannitril). Mittels Transmetallierungs- (**5**, **6**) und GeCl_2 -Insertierungsreaktionen (**7** - **9**) konnte das bislang auf α,β -ungesättigte Carbonylverbindungen beschränkte Substratspektrum deutlich erweitert werden. Die durch Folgereaktionen gelungenen Clustersynthesen demonstrierten die strukturelle Varianz innerhalb der untersuchten Verbindungsklasse. Hierbei konnten in Abhängigkeit von der Elementzusammensetzung neben Defekt-Heterocuban- (**10** = $\text{R}^5\text{Sn}_3\text{Se}_4$) sowohl Adamantan- (**12** = $\text{R}^6\text{Ge}_4\text{S}_6$, **13** = $\text{R}^6\text{Ge}_4\text{Se}_6$) als auch Noradamantan-Strukturen (**11** = $\text{R}^5\text{Ge}_4\text{Te}_5$, **14** = $\text{R}^6\text{Ge}_4\text{Te}_5$) erhalten werden. Lediglich die Verwendung einer bis-trichlorgermylierten Vorstufe (**5**) sowie der Einsatz von organischen Liganden, die gegenüber Nebenreaktionen mit Chalkogenidquellen sensiblen organischen Liganden führte zu nicht zu hinreichend isolier- und charakterisierbaren Produkten. Gründe hierfür mögen die Entstehung polymerer Verbindungen sowie zahlreicher, nicht kristallisierbarer Thio- und Selenoestern sein.

Eingehende Untersuchungen bezüglich potenziell geeigneter anorganischer- und organischer Derivatisierungsmethoden bei verschiedensten Reaktionbedingungen zeigten, dass sich die Vorstufen hierfür tendenziell besser eigneten als die daraus gebildeten Cluster. Neben einer beim Übergang zu schwereren Homologen zunehmenden Sensibilität der organisch-funktionalisierten Tetrelchalkogenid-Cluster gegenüber Licht, Wärme sowie

stark erhöhten / verminderten pH-Werte, erschwerte der vermutlich elektronische geartete Einfluss des anorganischen Gerüsts auf den organischen Liganden des Clusters und eine damit in Zusammenhang stehende desaktivierende Wirkung weitere Folgereaktionen.

Eine erfolgreiche Überführung der funktionellen Gruppe gelang im Falle verschiedener Säurederivate (R^2 - R^4) bei der Synthese des Säurechlorides **15** sowie der Amide **16** (*para*-Methoxyanilin) und **17** (*N*-Methylanilin), während mit Verbindung **18** erstmals ein Germaniumselenid-Cluster erfolgreich funktionalisiert werden konnte. Unter Berücksichtigung der Basizität verschiedener Hydrazinderivate ermöglichte hierbei die Verwendung von Semicarbazid eine Konvertierung der Keto-Gruppen des organischen Liganden (R^1) in Semicarbazone ohne Fragmentierung des Tetrelchalkogenid-Clusters, wenngleich dieser einer Strukturumwandlung (DD-Motiv zu AD-Struktur) unterlag.

Experimentell gewonnene Erkenntnisse bezüglich der Stabilität des mit Keto-gruppen funktionalisierten Germaniumchalkogenid-Clusters $[R^1Ge_4Se_6]$ dienten dem Erhalt anionischer Verbindungen. Mittels einer spezifischen pH-Wert-Kalibrierung gelangen Synthese und Kristallisation des $[(R^1Ge_2)Se_4]^{2-}$ -Fragmentes **19**, während fortwährende Lichtinduktion die Abspaltung eines organischen Liganden begünstigte. Letzteres führte zur Bildung des gemischtvalenten Clusters $[Na(thf)_2[(R^1Ge^{IV})_2(R^1Ge^{III})(Ge^{III}Se)Se_5]]$ (**20**), welcher im Vergleich zur Noradamantan-Struktur um einen terminalen Chalkogenidliganden erweitert wurde. Ferner gelang die Postulierung eines Fragmentierungsmechanismus auf Basis von Kristallstruktur- und NMR-Messungen.

Umfangreiche quantenchemische Untersuchungen, durchgeführt mit dem Programmpaket *Turbomole*[®], zeigten eine hohe Übereinstimmung zwischen experimentellen Befunden und auf Basis von *DFT*-Rechnungen zu erwartenden, energetisch begünstigten Strukturisomeren. So gelang im Rahmen ausgewählter Liganden R^f eine für fast alle Tetrelchalkogenidkombinationen T/E zutreffende Vorhersage der Clusterstrukturen. Außerdem konnten mittels Berechnung der *shared electron number* (SEN) innerhalb der terminalen Nitrilgruppen verschiedener Germaniumchalkogenid-Cluster verkürzte Bindungslängen, sowie eine desaktivierende Wirkung des anorganischen Käfigs auf die Reaktivität der organischen Liganden besser verstanden werden.

In zukünftigen Untersuchungen könnten eine Reihe, der nun gezielt zugänglichen, neutralen oder anionischen, organisch-funktionalisierten Germaniumchalkogenid-Cluster für Reaktionen mit Übergangsmetallverbindungen genutzt werden. Da im Rahmen dieser

Arbeit durchgeführte Reaktionen jedoch auch mit bereits komplexierten Kationen nicht zum Erfolg führten, empfehlen sich andersartige Reaktionsbedingungen wie sie beispielsweise im Polychalkogenid-Flux oder ionischen Flüssigkeiten vorliegen. Auch bieten die bei der Synthese von Verbindung **20** gewonnenen Kenntnissen bezüglich einer lichtinduzierten Fragmentierung von Ge–C-Bindungen die Möglichkeit, organische Liganden nach erfolgreicher Clustersynthese selektiv zu entfernen und so neuartige, rein anorganische Germaniumchalkogenid-Cluster zu generieren. Besonders hinsichtlich der Festphasensynthese und Generierung von Supertetraedermolekülen, welche zeolithanalogue Struktur motive mit den elektronischen Eigenschaften bekannter Gruppe 14/16-Verbindungen kombinieren, wären diese Verbindungen aus materialchemischer Sicht außerordentlich interessant.

Die Möglichkeit, aus dem für Gernylierungsreaktionen nun stark erweiterten Substratspektrum für eine Derivatisierung der Germaniumchalkogenid-Cluster Nutzen zu ziehen, scheint mannigfaltig: Sei es die Komplexierung über *Cp*-analoge Liganden ausgehend von Verbindung **9**, oder eine direkte Anbindung des Clusters an Oberflächen mittels Kupplungsreaktionen. Auch eine Umsetzung des organischen Liganden verschiedener Tetrelchalkogenid-Cluster mit multifunktionellen Substraten, welches zweifelsohne zu inter-oder intra-molekularen Vernetzung führen würde, wäre denkbar. Neben einem auf diese Weise möglichen Zugang zu *molecular capsules*^[77] sowie *metal organic frameworks*^[78] könnte dies auch zu einem besseren allgemeinen Verständnis der Bildungsmechanismen und Bindungsverhältnisse führen.

5 Experimentelle Methoden

5.1 Arbeitstechnik

Aufgrund der hohen Oxidations- und Hydrolyseempfindlichkeit der verwendeten und dargestellten Reagenzien wurden sämtliche experimentellen Arbeitsschritte unter Argonatmosphäre an einer Hochvakuumapparatur, in der der Druck bis auf $1.0 \cdot 10^{-3}$ Torr verringert werden konnte durchgeführt. Die Einwaage von Feststoffen wurde in einer Glovebox, ebenfalls unter Argonatmosphäre durchgeführt.

5.2 Lösungsmittel

Alle verwendeten organischen Lösungsmittel wurden von Wasser und Sauerstoff befreit: Diethylether, 1,4-Dioxan und THF wurden über Natrium mit Benzophenon bis zur Violettfärbung getrocknet und anschließend destilliert; n-Pentan, n-Hexan, n-Heptan und n-Octan wurde über Natrium vorgetrocknet und anschließend nach längerem Kochen mit Lithiumaluminiumhydrid destilliert. Methanol und Ethanol wurden zunächst mit Magnesiumspähnen versetzt und nach mehreren Stunden des Rührens von entstandenen Magnesiumalkoholaten mittels Destillation befreit. Bei dem teilweise bei Vorstufen verwendete Wasser handelt es sich um entionisiertes Wasser, welches durch mehrere Stunden rühren unter Vakuum von gelöstem Sauerstoff und Kohlendioxid befreit und anschließend mit Argon gesättigt wurde.

5.3 Charakterisierungsmethoden

Nuclear magnetic resonance spectroscopy (NMR)

Die Aufnahmen der NMR-Spektren erfolgten mit den NMR-Spektrometern DRX 300 MHz und 400 MHz der Firma Bruker. Hierbei beziehen sich die angegebenen Verschiebungen (δ) in ppm auf Tetramethylsilan (^1H , ^{13}C), Dimethylselenid (^{77}Se) und

Dimethyltelurid (^{125}Te). Die Multiplizitäten werden in s (singulett), d (duplett), t (triplett) und m (multiplett) angegeben.

Infrarot Spektroskopie (IR)

Die Spektren wurden an einem Spektrometer der Marke *Bruker IFS 88* aufgenommen und die zu beobachtenden Banden in relativen Intensitäten beschrieben: s (stark, 67 – 100%), m (mittel, 34 - 66%) und w (weak/schwach, 0 - 33%).

Massenspektrometrie (MS)

Hierbei kam als Massenspektrometer ein MAT 95S der Firma *Finnigan* zum Einsatz, wobei eine Elektronenstoß-Ionisation (ESI) angewendet wurde. Die Messdaten wurden in Masse/Ladung (m/z) angegeben.

Elementaranalyse (CHN)

Elementaranalysen (C, H, N und S) wurden auf einem *Vario MicroCube* durchgeführt.

Energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX)

EDX-Analysen wurden auf einem *Voyager 4.0* der Firma *Noran Instruments*, verbunden mit einem *CamScan CS 4DV* Elektronenmikroskop durchgeführt. Bei einer Beschleunigungsspannung von 20 kV wurde je Messung eine Akkumulationszeit von 100 Sekunden aufgezeichnet.

Schmelzpunktbestimmung

Bei allen Kristallen wurde unter Verwendung eines *Büchi SMP-20* der Schmelzpunkt bestimmt.

UV-Vis-Spektroskopie

Zur Messung der UV-Vis-Spektren wurden die Reaktionslösungen der Kristalle in einem Perkin Elmer Cary 5000 UV/Vis/NIR-Spektrometer im Wellenbereich 200-1000 nm gemessen. Die angegebenen Energiewerte beziehen sich auf die Anregungs- (E_{onset}) und Sättigungsenergien (E_{plateau}) der Komplexe.

Röntgenpulverdiffraktometrie

Pulverdiffratogramme wurden auf einem Philips/Panalytical X'Pert Pro PW3040/60 Pulverdiffraktometer mit einem 2θ -Messbereich von $10-90^\circ$, in 0.026° Schritten und unter Verwendung einer Cu $K\alpha$ -Strahlungsquelle ($\lambda = 1.5405\text{\AA}$) aufgezeichnet.

5.4 Synthesevorschriften

Alkalimetallchalkogenide A_2E (A= Li, Na, E=S, Se, Te)

Die Synthese erfolgte entsprechend der literaturbeschriebenen Methode^[79]. Hierbei wurden jeweils 0.2 mol eines Alkalimetalls bei -60°C in flüssigen Ammoniak gelöst und langsam mit 0.1 mol des zugehörigen Chalkogens in elementarer Form zugegeben. Nach 8h rühren bei -40°C wurde das Lösungsmittel über Nacht entfernt und das Produkt in quantitativem Umfang erhalten.

Bis(trimethylsilyl)sulfid^[80]

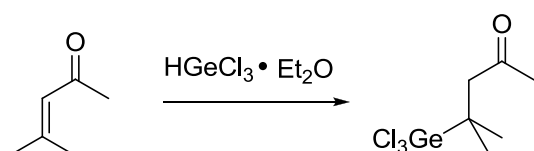
Gemäß^[80] wurden Schwefel (4.80 g, 0.150 mol), Natrium (6.96 g, 0.300 mmol) und Naphthalin (1.80 g, 1.41 mmol) in 130 mL THF suspendiert. Das Reaktionsgemisch wurde für 20 h unter Rückfluss erhitzt, wobei es sich zunächst gelb, dann orange, braun, gelb, grün färbte bevor es spontan farblos wurde. Bei einer Temperatur von 0°C wurde Chlortrimethylsilan (45 mL, 39 g, 0.12 mmol) langsam zugetropft und bei dieser Temperatur 1.5 h gerührt, bevor über Nacht bei Raumtemperatur gerührt wurde. Es wurden 15 mL Tetradecan zugegeben und bei Normaldruck destilliert. Der Siedepunkt des Produktes betrug hierbei $162-167^\circ\text{C}$.

Ausbeute: 23.5 g (0.132 mmol, 88 %).

^1H -NMR (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.34$ (s, 18H) ppm.

^{13}C -NMR (75 MHz, CDCl_3): $\delta = 4.28$ ppm.

Darstellung von $\text{Cl}_3\text{GeCMe}_2\text{CH}_2\text{COMe}$ (E), Cl_3GeR^1



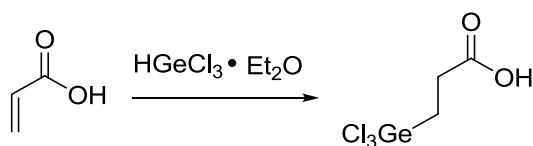
1 g (9.53 mmol) GeO_2 wurden in 12 mL HCl suspendiert und eine Stunde unter Rückfluss erhitzt. Die erhaltene klare, gelbliche Lösung wurde auf ca. 70 °C abgekühlt und langsam mit 5 mL einer 30%igen Lösung von NaH_2PO_2 (14 mmol) in Wasser versetzt. Die nun trübe Mischung wurde weitere drei Stunden unter Rückfluss erhitzt, anschließend bei Raumtemperatur mit 1.1 mL Mesityloxid (13 mmol) versetzt und über Nacht bei RT gerührt. Der feine, weiße Niederschlag wurde abfiltriert, unter Vakuum getrocknet und in Diethylether gelöst. Nach entfernen des Ethers unter Vakuum lag das Produkt als weißes Pulver vor.

Ausbeute: 1.83 g (6.57 mmol, 69 %).

^1H -NMR: (300MHz, CDCl_3) $\delta = 1.39$ (s, 6H, CMe_2), 2.25 (s, 3H, CH_3), 2.87 (s, 2H, CH_2) ppm.

^{13}C -NMR: (75 MHz, CDCl_3) $\delta = 24.21$ (CMe_2), 29.68 (Me), 43.37 (GeC), 53.70 (CH_2), 206.7 (CO) ppm.

Darstellung von $\text{Cl}_3\text{GeCH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$, Cl_3GeR^2



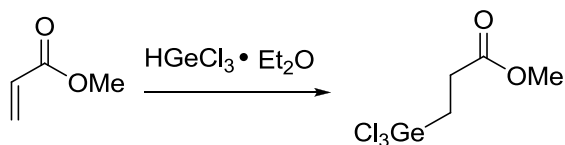
Es wurden 5.00 g (47.8 mmol, 1.0 eq) Germaniumoxid in 60 mL konz. HCl für 3 h bei 130 °C unter Rückfluss erhitzt. Zu der Lösung wurden 8.30 g (66.9 mmol, 1.4 eq) $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ in 15 mL dest. Wasser hinzugegeben und für weitere 1.5 h unter Rückfluss erhitzt. Nach kühlen auf 0 °C wurden 3.30 mL (47.8 mmol, 1.0 eq) Acrylsäure hinzugegeben und für 16 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Wasser wurde entfernt, der Rückstand in 50 mL Chloroform aufgenommen und filtriert. Das Filtrat wurde über Na_2SO_4 getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel zum Erhalt eines weißen Feststoffes *in vacuo* entfernt.

Ausbeute: 9.76 g (38.7 mmol, 81 %).

^1H -NMR: (300 MHz, CDCl_3) δ : 8.99 (s, 1H, COOH), 1.93 (t, $J = 7.4$ Hz, 2H, CH_2), 1.36 (t, $J = 7.4$ Hz, 2H, CH_2) ppm.

^{13}C -NMR: (75 MHz, CDCl_3) δ : 177.9, 28.1, 27.3 ppm.

Darstellung von $\text{Cl}_3\text{GeCH}_2\text{CH}_2\text{COOMe}$ (1), Cl_3GeR^3



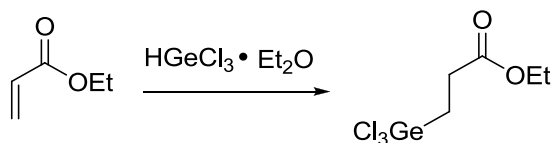
Zu einer Lösung aus 10.0 mL (85.0 mmol, 1.0 eq) Germanium(IV)chlorid in 30 mL abs. Diethylether wurden unter Argonatmosphäre 15.0 mL (84.9 mmol, 1.0 eq) 1,1,3,3-Tetramethyldisiloxan getropft und für 1.5 h unter Rückfluss erhitzt. Nach abkühlen auf Raumtemperatur wurde die gelbe, produktthaltige Phase langsam zu einer Lösung aus 8.57 mL (94.6 mmol, 1.1 eq) Acrylsäuremethylester in 10 mL Diethylether getropft und

für 20 h gerührt. Das Rohprodukt in Form einer gelben Flüssigkeit wurde durch eine Hochvakuumdestillation (80 °C, 10^{-3} mbar) gereinigt.

Ausbeute: 6.99 g (26.3 mmol, 31 %).

$^1\text{H-NMR}$: (300 MHz, CDCl_3) δ = 2.32 (2H, Ge- CH_2) ppm, 2.84 (2H, CH_2) ppm, 3.76 (3H, CH_3) ppm

Darstellung von $\text{Cl}_3\text{GeCH}_2\text{CH}_2\text{COOEt}$ (2), Cl_3GeR^4

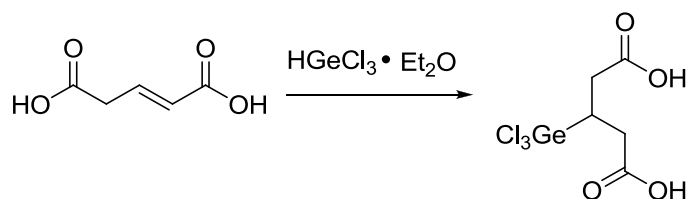


Zu einer Lösung aus 10.0 mL (85.0 mmol, 1.0 eq) Germanium(IV)chlorid in 30 mL abs. Diethylether wurden unter Argonatmosphäre 15.0 mL (84.9 mmol, 1.0 eq) 1,1,3,3-Tetramethyldisiloxan getropft und für 1.5 h unter Rückfluss erhitzt. Nach abkühlen auf Raumtemperatur wurde die gelbe, produktthaltige Phase langsam zu einer Lösung aus 10.29 mL (94.6 mmol, 1.1 eq) Acrylsäuremethylester in 10 mL Diethylether getropft und für 20 h gerührt. Das Rohprodukt wurde durch Vakuumdestillation (80 °C, 10^{-3} mbar) gereinigt, wobei es fast vollständig polymerisierte. Die Ausbeute betrug 1.90 g (6.8 mmol, 8%) einer beigen Flüssigkeit.

Ausbeute: 23.5 g (0.132 mmol, 88 %).

$^1\text{H-NMR}$: (300 MHz, CDCl_3) δ = 1.32 (t, 3H, J = 7.5 Hz), 2.32 (d, 2H, Ge- CH_2) ppm, 2.82 (d, 2H, CH_2) ppm, 4.26 (q, 2H, J = 7.5 Hz, OCH_2) ppm.

Darstellung von $\text{Cl}_3\text{GeCH}(\text{CH}_2\text{COOH})_2$ (F), Cl_3GeR^5



Eine Suspension von Germaniumdioxid (2.00 g, 19.1 mmol, 1.0eq) in Salzsäure wurde 1.5 h zum Rückfluss (ca. 130 °C) erhitzt. Anschließend wurde eine 50%ige Natriumhyphosphit-Lösung (3.40 g in 3.4 mL) hinzugegeben. Die Reaktionsmischung wurde anschließend 4 h bei 80 °C gerührt. Die entstandene farblose Lösung wurde auf 0 °C gekühlt, mit einer Suspension von Glutaconsäure (2.98 g, 22.9 mmol, 1.2 eq) in Diethylether (50mL) versetzt und anschließend über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Hierbei entstand ein weißer Niederschlag, welcher durch Filtration abgetrennt wurde. Die Lösung wurde zweimal mit Diethylether extrahiert und die gesammelten organischen Fraktionen über Na_2SO_4 getrocknet. Nach entfernen des Lösungsmittels im Hochvakuum verblieb ein weißer pulvriger Feststoff.

Ausbeute: 4.18 g (13.5 mmol, 71 %).

Schmelzpunkt: 162 °C

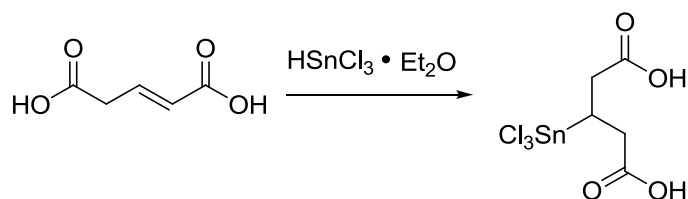
IR (KBr): 422 (Ge–Cl), 580 (Ge–C), 1701 (C=O)asym, 1255 (C=O)sym, 3300 (OH) cm^{-1}

^1H NMR: (300 MHz, CDCl_3): δ = 1.45 (m, 1H, HCGeCl_3), 2.83 (m, 4H, $\text{HC}-(\text{CH}_2\text{COOH})_2$) ppm

(300 MHz, D_2O): δ = 2.78 (m, 4H, CH_2), 2.23 (m, 1H, CH) ppm

^{13}C NMR: 172.5 (C=O), 33.6 (CH_2), 33.0 (CH) ppm

Darstellung von $\text{Cl}_3\text{SnCH}(\text{CH}_2\text{COOH})_2$ (3), Cl_3SnR^5



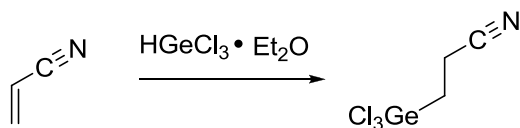
SnCl_2 (2.87 g, 7.69 mmol) wurde in 40 mL Diethylether suspendiert und wasserfreies HCl -Gas in die Lösung eingeleitet, bis sich eine separate farblose Phase von $\text{HSnCl}_3 \cdot 2 \text{Et}_2\text{O}$ bildete. Um überschüssiges HCl -Gas zu entfernen wurde 10 Minuten mit Argon gespült. Glutaconsäure (1.00 g, 7.69 mmol) wird in 20 mL Diethylether suspendiert und mittels einer Spritze langsam hinzu getropft. Es wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt und das Lösungsmittel am Hochvakuum entfernt. Der Feststoff wird zwei Mal mit Diethylether extrahiert und das Lösungsmittel am Hochvakuum entfernt.

Ausbeute: 2.22 g (6.23 mmol, 81 %).

^1H -NMR (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 2.36\text{--}2.62$ (*m*, 3H, *CH*, *CH*₂), 3.13 (*dd*, $J_1 = 18.8 \text{ Hz}$, $J_2 = 8.5 \text{ Hz}$, 2H, *CH*₂) ppm.

^{13}C -NMR (75 MHz, CDCl_3): $\delta = 36.35$ (*CH*), 37.10 (*CH*₂), 183.40 (*COOH*) ppm.

Darstellung von $\text{Cl}_3\text{GeCH}_2\text{CH}_2\text{CN}$ (4), Cl_3GeR^6



Zu einer Lösung aus 10.0 mL (85.0 mmol, 1.0 eq) Germanium(IV)chlorid in 30 mL abs. Diethylether wurden unter Argonatmosphäre 15.0 mL (84.9 mmol, 1.0 eq) 1,1,3,3-Tetramethyldisiloxan getropft und für 1.5 h unter Rückfluss erhitzt. Nach kühlen auf Raumtemperatur wurde die gelb-orange Produktphase langsam zu einer Lösung aus

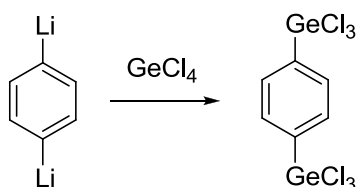
6.30 mL (94.6 mmol, 1.1 eq) Acrylnitril in 10 mL Diethylether getropft und für 20 h gerührt. Das Rohprodukt wurde durch Vakuumdestillation (80 °C, 10⁻³ mbar) gereinigt. 3-Trichlorogermaniumpropionitril wurde als klare Flüssigkeit erhalten, welche nach abkühlen einen hell-gelber Feststoff bildete.

Ausbeute: 19.8 g (85.1 mmol, 98 %).

¹H-NMR: (300 MHz, CDCl₃) δ: 2.82 – 2.73 (m, 2H, CH₂), 2.38 – 2.28 (m, 2H, CH₂) ppm.

¹³C-NMR: (75 MHz, CDCl₃) δ: 116.3, 25.8, 11.1 ppm.

Darstellung von Cl₃Ge-(C₆H₄)-GeCl₃ (5), Cl₃GeR⁷



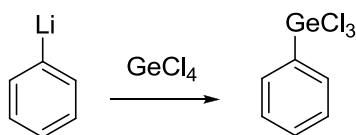
Eine orange Suspension von *p*-Dilithiumbenzol (1.79 g, 43.8 mmol, 1.0 eq) in 50 mL trockenem Toluol wurden bei 5-8 °C mit Germaniumtetrachlorid (5.0 mL, 44 mmol, 2.2 eq) versetzt. Die Suspension wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt, wobei ein hellbeiger Niederschlag und eine gelbe Lösung entstanden. Der Feststoff wurde abfiltriert, die Lösung am Hochvakuum getrocknet. Das entstandene Öl wurde mit *n*-Hexan (10 mL) erhitzt, 2 h refluxiert und der entstandene Feststoff abfiltriert. Nach Trocknen der Lösung wurde ein blass gelber Feststoff erhalten.

Ausbeute: 1.02 g (2.35 mmol, 5 %).

¹H-NMR: (300 MHz, CDCl₃) δ = 7.09 (s, 4H, CH_{ar}) ppm

MS (ESI+): *m/z* = 433.1(12) [M⁺]

Darstellung von $\text{Cl}_3\text{Ge}-(\text{C}_6\text{H}_5)$ (6), Cl_3GeR^8



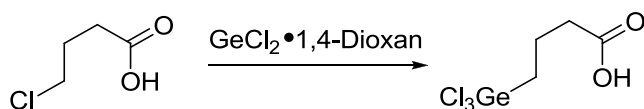
Eine orange Suspension von Lithiumbenzol (1.00 g, 11.88 mmol, 1.0 eq) in 50 mL trockenem Toluol wurden bei 5-8 °C mit Germaniumtetrachlorid (2.5 mL, 22 mmol, 1.85 eq) versetzt. Die Suspension wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt, wobei ein hellbeiger Niederschlag und eine gelbe Lösung entstanden. Der Feststoff wurde abfiltriert, die Lösung am Hochvakuum getrocknet. Das entstandene Öl wurde mit *n*-Hexan (10 mL) erhitzt, 2 h refluxiert und der entstandene Feststoff abfiltriert. Nach Trocknen der Lösung wurde ein blass gelber Feststoff erhalten.

Ausbeute: 0.18 g (0.70 mmol, 6 %).

$^1\text{H-NMR}$: (300 MHz, CDCl_3) $\delta = 7.29$ (s, 5H, CH_{ar}) ppm

MS (ESI+): $m/z = 253.87$ [M^+]

Darstellung von $\text{Cl}_3\text{GeCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ (7), Cl_3GeR^9



Chlorbuttersäure (5.55 g, 45.3 mmol) und ein frisch dargestellter $\text{GeCl}_2 \cdot 1,4$ -dioxan-Komplex (10.5 g, 45.3 mmol) wurden in einem Schlenkrohr bei 150 °C für 16 h erhitzt. Nach abkühlen auf Raumtemperatur wurden dem Reaktionsgemisch CH_2Cl_2 (100 mL) zugesetzt und die verdünnte Lösung tropfenweise zu 100 mL Wasser gegeben. Der erhaltene weiße Feststoff wurde abfiltriert und mit Wasser (3 · 100 mL) sowie CH_2Cl_2 (3 · 100 mL) gewaschen. Nach trocknen im Hochvakuum wurde der Feststoff in konz. HCl (100 mL) gelöst, das Produkt mit CH_2Cl_2 (3·50 mL) extrahiert.

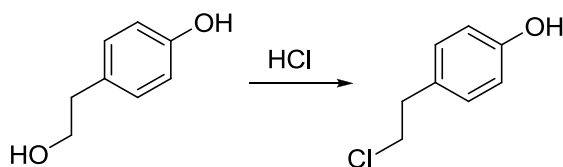
Die kombinierten organischen Phasen wurden über Na_2SO_4 getrocknet und nach dem Entfernen des Lösungsmittels als leicht gelbliches Öl erhalten.

Ausbeute: 1.44 g (5.42 mmol, 12 %).

^1H -NMR: (300 MHz, CDCl_3) δ = 1.39 (s, 2H, CH_2) ppm, 1.67 (s, 2H, CH_2) ppm, 2.11 (s, 2H, CH_2) ppm

MS (ESI-): m/z = 266.1(1) [M^-]

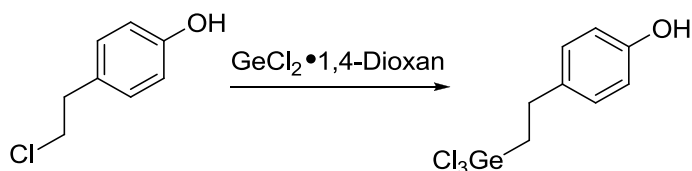
Darstellung von $\text{Cl}_3\text{GeCH}_2\text{CH}_2(\text{C}_6\text{H}_4)\text{OH}$ (8), $\text{Cl}_3\text{GeR}^{10}$



Nach einer modifizierten Vorschrift von Ehrlich^[37] wurden 8 g (58 mmol) 4-(2-hydroxyethyl)phenol in konz. HCl (60 mL) in einem gut versiegelten Schlenkgefäß für 3 h bei 100 °C erhitzt. Nachdem das Reaktionsgemisch bei Raumtemperatur in 150 mL Wasser gegeben und mit Diethylether extrahiert (2 · 90 mL) wurde, erfolgte das Trocknen der kombinierten organischen Phasen über Na_2SO_4 . Das Rohprodukt wurde mittels Flashchromatographie (CH_2Cl_2) gereinigt. 4-(2-chloroethyl)phenol lag als braunes Öl vor.

Ausbeute: 8.63 g (55.31 mmol, 95 %).

^1H -NMR (300 MHz, CDCl_3): δ = 2.99 (t, J = 7.1 Hz, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$), 3.66 (t, J = 7.1 Hz, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$), 4.90 (br s, 1H, OH), 6.77 (d, J = 8.4 Hz, 2H, ArH), 7.09 (d, J = 8.4 Hz, 2H, ArH) ppm.

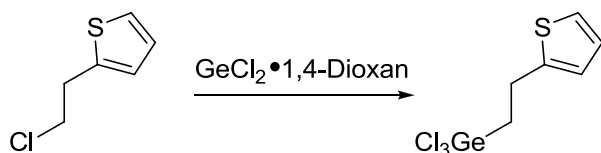


Unter Einbeziehung der Syntheseroute zur Darstellung monofunktionalisierter Trichlorgermanate gemäß Turner^[38] wurden 7.1 g (45.3 mmol) 4-(2-chloroethyl)phenol und $\text{GeCl}_2 \cdot 1,4\text{-dioxan}$ -Komplex (10.5 g, 45.3 mmol) in einem Schlenkrohr bei 150 °C für 30 h erhitzt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurden dem Reaktionsgemisch CH_2Cl_2 (100 mL) zugesetzt und die verdünnte Lösung tropfenweise zu 100 mL Wasser gegeben. Der erhaltene weiße Feststoff wurde abfiltriert und mit Wasser ($3 \cdot 100$ mL) sowie CH_2Cl_2 ($3 \cdot 100$ mL) gewaschen. Nach trocknen im Hochvakuum wurde der Feststoff in konz. HCl (100 mL) gelöst, das Produkt mit CH_2Cl_2 ($3 \cdot 50$ mL) extrahiert. Die kombinierten organischen Phasen wurden über Na_2SO_4 getrocknet und nach entfernen des Lösungsmittels das Produkt als leicht gelbliches Öl erhalten.

Ausbeute: 12.09 g (40.31 mmol, 89 %).

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ = 2.26-2.33 (m, 2H, $\text{ArCH}_2\text{CH}_2\text{GeCl}_3$), 2.95-3.02 (m, 2H, $\text{ArCH}_2\text{CH}_2\text{GeCl}_3$), 4.74 (br s, 1H, OH), 6.79 (d, J = 8.5 Hz, 2H, ArH), 7.10 (d, J = 8.5 Hz, 2H, ArH) ppm.

Darstellung von $\text{Cl}_3\text{GeCH}_2\text{CH}_2(\text{C}_4\text{H}_3\text{S})$ (9), $\text{Cl}_3\text{GeR}^{11}$



10.0 g (68.49 mmol) 4-(2-chloroethyl)thiophen und $\text{GeCl}_2 \cdot 1,4\text{-dioxan}$ -Komplex (15.75 g, 67.95 mmol) in einem Schlenkrohr bei 150 °C für 30 h erhitzt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurden dem Reaktionsgemisch CH_2Cl_2 (100 mL) zugesetzt und die verdünnte Lösung tropfenweise zu 100 mL Wasser gegeben. Der erhaltene weiße Feststoff wurde abfiltriert und mit Wasser ($3 \cdot 100$ mL) sowie CH_2Cl_2 ($3 \cdot 100$ mL)

gewaschen. Nach trocknen im Hochvakuum wurde der Feststoff in konz. HCl (100 mL) gelöst, das Produkt mit CH₂Cl₂ (3 · 50 mL) extrahiert. Die kombinierten organischen Phasen wurden über Na₂SO₄ getrocknet und das Produkt nach dem Entfernen des Lösungsmittels als leicht gelbliches Öl erhalten.

Ausbeute: 12.30 g (42.46 mmol, 62 %).

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 2.71-2.79 (m, 2H, ArCH₂CH₂GeCl₃), 3.65-3.72 (m, 2H, ArCH₂CH₂GeCl₃), 6.83 (m, 1H, ArH), 6.93 (m, 1H, ArH), 7.40 (m, 1H, ArH) ppm.

Darstellung von [(R¹Ge₄)Se₆] (A)

Eine Lösung von Lösung von 0.5 g (1.80 mmol) Cl₃GeCMe₂CH₂COMe (**E**) in 50 mL THF wurde unter stetigem Rühren zu einer Suspension von 0.34g (2.70 mmol, 1.5eq) Na₂Se in 100 mL THF gegeben und das Reaktionsgemisch unter Lichtausschluss für 30 h gerührt. Nebenprodukte wurden mittels Filtration entfernt und die gelbe Reaktionslösung auf halbes Volumen konzentriert. Durch Übersichten mehrerer Chargen der Reaktionslösung von 10 mL mit jeweils 20 mL *n*-Pentan konnte nach etwa 5 Tagen A in Form farbloser Kristalle erhalten werden.

Schmelzpkt. 146 °C

MS (ESI⁺) *m/z* = 1161 (M⁺)

EDX Ge : Se erwartet: 1 : 1.50 gemessen: 1 : 1.52

CHN berechnet: C 24.82 % H 3.83 % N 0.00 %
gemessen: 25.45 % 4.11 % 0.15 %

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, RT): δ = 1.48 (s, 24H, CMe₂), 2.19 (s, 12H, CH₃), 2.74 ppm (s, 8H, CH₂)

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃, RT): δ = 23.21 (CMe₂), 32.78 (Me), 40.37 (GeC), 49.70 (CH₂), 206.8 ppm (CO).

UV-Vis E_{onset}= 2.71 eV E_{plateau}=3.35 eV

Darstellung von $[(R^5Sn)_3S_4]$ (**10**)

Eine Lösung von Lösung von 0.3 g (0.84 mmol) $Cl_3SnCH(CH_2COOH)_2$ (**3**) in 25 mL Methanol wurde unter stetigem Rühren zu einer Suspension von 0.573 g (1.26 mmol, 1.5 eq) $Na_2S \cdot 9 H_2O$ in einer Mischung aus 20 mL Wasser / 20 mL Aceton gegeben und für 5 h gerührt. Anschließend wurde das Volumen des Reaktionsgemisches auf 20 mL reduziert und das hierbei als weißer Feststoff anfallende Rohprodukt abfiltriert. Nach Waschen mit etwa 0.5 mL Wasser wurde der Feststoff in Methanol aufgenommen und durch Überschichten mit Diethylether nach 10-14 Tagen **10** in kristalliner Form erhalten.

MS (ESI⁺) $m/z = 876.70 (M^+)$

CHN berechnet: C 20.53 % H 2.41 % N 0.00 %
gemessen: 21.09 % 2.37 % 0.15 %

EDX Sn : S erwartet: 1 : 1.33 gemessen: 1 : 36

¹H-NMR (300 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 2.36\text{--}2.62$ (*m*, 3H, CH, CH_2), 3.13 (*dd*, $J_1 = 18.8$ Hz, $J_2 = 8.5$ Hz, 2H, CH_2) ppm.

¹³C-NMR (75 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 36.35$ (CH), 37.10 (CH_2), 183.40 (COOH) ppm.

Darstellung von $[(R^5Ge)_4Te_5]$ (**11**)

Eine Lösung von Lösung von 0.5 g (1.61 mmol) $Cl_3GeCH(CH_2COOH)_2$ (**F**) in 50 mL THF wurde unter stetigem Rühren zu einer Suspension von 0.425g (2.41 mmol, 1.5eq) Na_2Te in 100 mL THF gegeben und das Reaktionsgemisch unter Lichtausschluss für 30 h gerührt. Nebenprodukte wurden mittels Filtration entfernt und die orange Reaktionslösung auf halbes Volumen konzentriert. Durch Überschichten mehrerer Chargen der Reaktionslösung von 10 mL mit jeweils 20 mL *n*-Pentan konnte nach etwa 3 Tagen **11** als nadelförmige, orange Kristalle erhalten werden.

Schmelzpkt. 172 °C

MS (ESI⁻) $m/z = 1450.3 (M^-)$

EDX Ge/Te berechnet: 1 : 1.25 gemessen: 1 : 1.28

CHN	berechnet: C 11.80 % H 1.65 % N 0.00 % gemessen: 12.45 % 1.81 % 0.17 %
UV-VIS	$E_{\text{onset}} = 2.09 \text{ eV}$, $E_{\text{plateau}} = 2.77 \text{ eV}$
^1H-NMR	(THF- d_8 , 300 MHz): 1H: 2.63-2.80 ppm (m, 2H, CH ₂), 2.80-2.90 ppm (m, 2H, CH ₂), 2.90-3.04 ppm (m, 2H, CH); 11.02 ppm (bs, 2H, COOH).
^{13}C-NMR	(THF- d_8 , 75 MHz): 28.24 ppm (CH), 29.16 ppm (CH), 36.77 ppm (CH ₂), 39.16 ppm (CH ₂), 172.55 ppm (COOH), 174.38 ppm (COOH).
^{125}Te-NMR	22.08 ppm Te-(GeR-Te ₂), -98.05 ppm Te-(Ge-Ge).

Darstellung von [(R⁶Ge)₄S₆] (**12**)

Eine Lösung von Lösung von 0.5 g (2.14 mmol) Cl₃GeCH₂CH₂CN (**4**) in 25 mL Aceton wurde unter stetigem Rühren zu einer Lösung von 1.09 g (2.41 mmol, 1.5eq) Na₂S · 9 H₂O in einem Gemisch aus 25 mL Wasser und 25 mL Aceton gegeben und das Reaktionsgemisch unter Lichtausschluss für 5 h gerührt. Nachdem das Volumen des Reaktionsgemisches auf 25 mL reduziert wurde, wurde der anfallende Feststoff separiert, mit 0.5 mL Wasser gewaschen und in Methanol gelöst. Nach Überschichten mit Diethylether wurden innerhalb von 5 Tagen farblose Kristalle von **12** erhalten.

EDX	Ge/S berechnet: 1 : 1.5 gemessen: 1 : 1.49
CHN	berechnet: C 20.61 % H 2.31 % N 0.00 % gemessen: 20.67 % 2.37 % 0.08 %
UV-VIS	$E_{\text{onset}} = 2.08 \text{ eV}$, $E_{\text{plateau}} = 2.74 \text{ eV}$
^1H-NMR:	(300 MHz, CDCl ₃) δ : 2.82 – 2.73 (m, 2H, CH ₂), 2.38 – 2.28 (m, 2H, CH ₂) ppm.
^{13}C-NMR:	(75 MHz, CDCl ₃) δ : 116.3, 25.8, 11.1 ppm.

Darstellung von [(R⁶Ge)₄Se₆] (**13**)

Eine Lösung von Lösung von 0.5 g (2.14 mmol) Cl₃GeCH₂CH₂CN (**4**) in 50 mL THF wurde unter stetigem Rühren zu einer Suspension von 0.30 g (2.41 mmol, 1.5eq) Na₂Se in 100 mL THF gegeben und das Reaktionsgemisch unter Lichtausschluss für 30 h gerührt. Nebenprodukte wurden mittels Filtration entfernt und die gelbe Reaktionslösung auf halbes Volumen konzentriert. Nach etwa 15 h bildeten sich quaderförmige farblose Kristalle von **13** an der Innenseite des Reaktionsgefäßes.

MS (ESI⁺) $m/z = 981.33$ (M⁺)

EDX Ge/Se berechnet: 1 : 1.5 gemessen: 1 : 1.56

CHN berechnet: C 14.70 % H 1.64 % N 0.00 %
gemessen: 14.55 % 1.65 % 0.09 %

UV-VIS $E_{\text{onset}} = 2.04$ eV, $E_{\text{plateau}} = 2.79$ eV

¹H-NMR: (300 MHz, CDCl₃) δ : 2.82 – 2.73 (m, 2H, CH₂), 2.38 – 2.28 (m, 2H, CH₂) ppm.

¹³C-NMR: (75 MHz, CDCl₃) δ : 116.3, 25.8, 11.1 ppm.

Darstellung von [(R⁶Ge)₄Tes] (**14**)

Eine Lösung von Lösung von 0.5 g (2.14 mmol) Cl₃GeCH₂CH₂CN (**4**) in 50 mL THF wurde unter stetigem Rühren zu einer Suspension von 0.42 g (2.41 mmol, 1.5eq) Na₂Te in 100 mL THF gegeben und das Reaktionsgemisch unter Lichtausschluss für 30 h gerührt. Nebenprodukte wurden mittels Filtration entfernt und die gelbe Reaktionslösung auf halbes Volumen konzentriert. Nach etwa 4 h bildeten sich quaderförmige orange Kristalle von **14** an der Innenseite des Reaktionsgefäßes.

MS (ESI⁺) $m/z = 1145.35$ (M⁺)

EDX Ge/Te berechnet: 1 : 1.25 gemessen: 1 : 1.18

CHN berechnet: C 12.58 % H 1.41 % N 0.00 %
 gemessen: 12.55 % 1.45 % 0.12 %

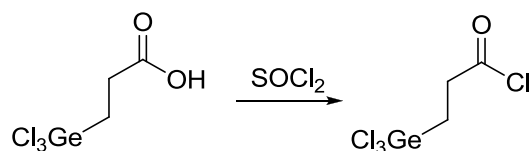
UV-VIS $E_{\text{onset}} = 2.19 \text{ eV}$, $E_{\text{plateau}} = 2.86 \text{ eV}$

^1H -NMR: (300 MHz, CDCl_3) δ : 2.82 – 2.73 (m, 2H, CH_2), 2.38 – 2.28 (m, 2H, CH_2) ppm.

^{13}C -NMR: (75 MHz, CDCl_3) δ : 116.3, 25.8, 11.1 ppm.

^{125}Te -NMR 21.71 ppm Te–(GeR–Te₂), -96.05 ppm Te–(Ge–Ge).

Darstellung von $\text{Cl}_3\text{GeCH}_2\text{CH}_2\text{COCl}$ (15), $\text{Cl}_3\text{GeR}^{12}$



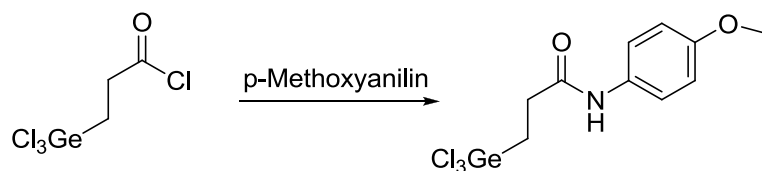
Es wurden 9.76 g (38.7 mmol, 1.0 eq) 3-Trichlorgermaniumpropionsäure in 50 mL (690 mol, 17.7 eq) Thionylchlorid für 4 h unter Rückfluss erhitzt. Anschließend wurde Thionylchlorid destillativ entfernt und 3-Trichlorgermaniumpropionsäurechlorid als gelbes Öl erhalten.

Ausbeute: 9.43 g (34.94 mmol, 90 %).

^1H -NMR: (300 MHz, CDCl_3) δ : 3.32 (t, $J = 7.7 \text{ Hz}$, 2H, CH_2), 2.34 (t, $J = 7.7 \text{ Hz}$, 2H, CH_2) ppm.

^{13}C -NMR: (75 MHz, CDCl_3) δ : 172.9, 40.4, 26.8 ppm

Darstellung von $\text{Cl}_3\text{GeCH}_2\text{CH}_2\text{CONH}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{OMe}$ (16), $\text{Cl}_3\text{GeR}^{13}$



Es wurden 5.00 g (18.4 mmol, 1.0 eq) 3-Trichlorgermaniumpropionsäurechlorid in 40 mL Dichlormethan gelöst und langsam eine Lösung von 2.30 g (18.4 mmol, 1.0 eq) *p*-Methoxyanilin in Dichlormethan hinzugegeben. Nach 18 h rühren bei Raumtemperatur wurde das als Feststoff anfallende Produkt abfiltriert und mit abs. Dichlormethan gewaschen. Zu dem Filtrat wurden 60 mL abs. *n*-Hexan hinzugegeben. Es wurde filtriert, mit abs. *n*-Hexan gewaschen, der Rückstand in abs. THF gelöst, erneut filtriert und das Lösungsmittel *in vacuo* entfernt.

Ausbeute: 2.30 g (6.4 mmol, 35 %).

CHN-Analyse: ($\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{Cl}_3\text{GeNO}_2$, MW: 357.21 g/mol),

gefunden (berechnet): C: 33.23% (33.62%), H: 3.57% (3.39%),
N: 3.69% (3.92%).

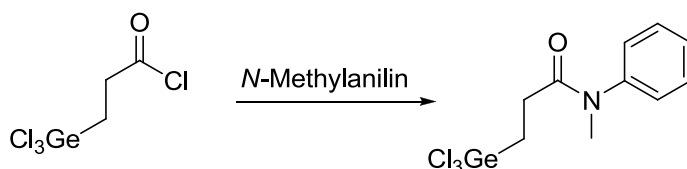
^1H -NMR: (300 MHz, CDCl_3) δ : 7.43–7.35 (m, 2H, CH_{arom}), 7.25 (s, 1H, NH), 6.91–6.83 (m, 1H, CH_{arom}), 3.79 (s, 3H, OCH_3), 2.86 (t, $J = 7.3$ Hz, 1H, CH_2), 2.32 (t, $J = 7.3$ Hz, 1H, CH_2) ppm.

^{13}C -NMR: (75 MHz, CDCl_3) δ : 169.5, 158.0, 128.5, 122.4, 114.6, 55.7, 30.3, 28.8 ppm.

IR: Wellenzahl (cm^{-1}): 812 (m, arom.), 828 (s, arom.), 1247 (s, C=O), 1512 (s, NH), 1552 (s, NH), 1601 (m, CONH), 1619 (m, CONH), 2838 (w, OCH_3), 2910 (w, CH_2/CH_3), 2934 (w, CH_2/CH_3), 2964 (w, CH_2/CH_3), 3076 (w, NH), 3141 (w, NH), 3262 (w, NH).

MS (ESI): $m/z = 359$ ($[M+H]^+$), 321 ($[Cl_2Ge(CH_2)_2CONHC_6H_4OCH_3+H]^+$),
 164 ($[CH_2CONHC_6H_4OCH_3+H]^+$),
 152 ($[CONHC_6H_4OCH_3+H]^+$), 124 ($[H_2NC_6H_4OCH_3+H]^+$).

Darstellung von $Cl_3GeCH_2CH_2CONMe(C_6H_5)$ (17), Cl_3GeR^{14}



Zu 1.10 g (4.03 mmol, 1.0 eq) 3-Trichlorgermaniumpropionsäurechlorid wurden langsam 0.60 mL (4.03 mmol, 1.0 eq) *N*-Methylanilin langsam hinzugegeben und für 4 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Gemisch wurde in 10 mL Dichlormethan aufgenommen, mit konz. HCl versetzt, die organische Phase extrahiert, über Na_2SO_4 getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel *in vacuo* entfernt.

Ausbeute: 0.43 g (1.26 mmol, 31 %).

CHN-Analyse: ($C_{10}H_{12}Cl_3GeNO$, MW: 341.21 g/mol),

gefunden (berechnet): C: 35.70% (35.20%), H: 3.62% (3.54%),
N: 4.01% (4.11%).

1H -NMR: (300 MHz, $CDCl_3$) δ : 7.54 – 7.41 (m, 3H, CH_{arom}), 7.25 – 7.18 (m, 2H, CH_{arom}), 3.38 (d, $J = 3.8$ Hz, 3H, CH_3), 2.51 (t, $J = 7.2$ Hz, 2H, CH_2), 2.15 (t, $J = 7.2$ Hz, 2H, CH_2) ppm.

^{13}C -NMR: (75 MHz, $CDCl_3$) δ : 172.7, 141.8, 130.5, 129.2, 127.0, 38.7, 30.2, 28.6 ppm.

IR: Wellenzahl (cm^{-1}): 719 (s, arom.), 1127 (m, C=O), 1581 (s, $CONCH_3$), 1607 (s, $CONCH_3$), 2926 (w, CH_2/CH_3).

MS (ESI): $m/z = 305$ ($[Cl_2Ge(CH_2)_2CONCH_3C_6H_5+H]^+$),
 108 ($[HNCH_3C_6H_5+H]^+$).

Darstellung von $[(R^{15}Ge)_4Se_6]$ (**18**)

Eine mit 0.5 molarer Natronlauge neutralisierte, wässrige Lösung von 0.3 g (2.70 mmol) Semicarbazid-Hydrochlorid $H_2NC(O)N(H)NH_2 \cdot HCl$ wurde getrocknet und der erhaltene Feststoff in 30 mL THF suspendiert. 0.2 g (0.17 mmol) frisch dargestellte Kristalle der Verbindung $[(R^1Ge)_4Se_6]$ (**A**) wurden in 50 mL THF gelöst und langsam unter Eiskühlung zu der Emulsion des Semicarbazids gegeben. Die hierbei entstandene grüne Lösung wurde 5 h unter Eiskühlung sowie 12 h bei Raumtemperatur unter Lichtausschluss gerührt, ehe sie Filtriert und mit *n*-Hexan überschichtet wurde. Gelbgrüne Kristalle von **18** wurden erstmals nach 14 Tagen bemerkt.

Schmelzpkt. 174 °C

EDX Ge/Se berechnet: 1 : 1.5 gemessen: 1 : 1.48

CHN berechnet: C 26.59 % H 4.46 % N 11.63 %
gemessen: 26.58 % 4.45 % 11.73 %

UV-VIS $E_{\text{onset}} = 2.10 \text{ eV}$, $E_{\text{plateau}} = 2.69 \text{ eV}$

Darstellung von $[Na_2(R^1Ge)_2Se_4]$ (**19**)

Unter Eiskühlung wurden 5 Tropfen einer 0.5 molaren Natronlauge zu einer Lösung von 0.1 g (0.085 mmol) $[(R^1Ge)_4Se_6]$ (**A**) in 10 mL THF gegeben und das Reaktionsgemisch über Nacht gerührt. Nachdem nun unlösliche Zersetzungsprodukte mittels Filtration entfernt und das Reaktionsgemisch mit *n*-Heptan überschichtet wurde, konnten vereinzelte Kristalle im Laufe einer Woche erhalten werden.

EDX Ge/Se berechnet: 1 : 2 gemessen: 1 : 1.98

1H -NMR (300 MHz, $CDCl_3$, RT): $\delta = 1.48$ (s, 24H, CMe_2), 2.19 (s, 12H, CH_3), 2.74 ppm (s, 8H, CH_2)

^{13}C -NMR (75 MHz, $CDCl_3$, RT): $\delta = 23.21$ (CMe_2), 32.78 (Me), 40.37 (GeC), 49.70 (CH_2), 206.8 ppm (CO).

Darstellung von [Na(thf)₂[(R¹Ge)₂(R¹Ge)(GeSe)Se₅]] (20)

Die allgemeine Darstellung erfolgt analog zu **A**, jedoch wurde die Kristallzucht bewusst unter Lichteinfluss durchgeführt. Die Reaktionslösung wurde im Sonnenlicht aufbewahrt, was bewirkte, dass zunächst entstandene, farblose Kristalle von **A** nach zwei Tagen begannen sich oberflächlich aufzulösen und verstärkt in gelber Farbe an benachbarter Stelle innerhalb der Schlenkapparatur auszukristallisierten.

Schmelzpkt. 143 °C

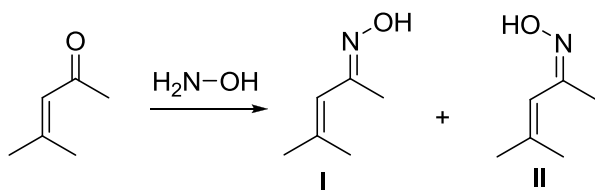
EDX Ge/Se berechnet: 1 : 1.25 gemessen: 1 : 1.26

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, RT): δ = 1.48 (s, 24H, CMe₂), 2.19 (s, 12H, CH₃), 2.74 ppm (s, 8H, CH₂)

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃, RT): δ = 23.21 (CMe₂), 32.78 (Me), 40.37 (GeC), 49.70 (CH₂), 206.8 ppm (CO).

RAMAN 165cm⁻¹ (Ge–Ge)

Die folgenden drei Verbindungen sind nicht Bestandteil der Diskussion, sollen jedoch der Vollständigkeit halber Erwähnung finden sollten:



In 20 mL Methanol wurden 6.01 g (61.2 mmol, 1.0 eq) 4-Methyl-3-penten-2-on, 5.10 g (73.4 mmol, 1.2 eq) Hydroxylammoniumchlorid sowie 6.02 g (73.4 mmol, 1.2 eq) Natriumacetat gelöst. Nach 2 h unter Rückfluss wurden 15 mL 2 M Natronlauge hinzugegeben und das Methanol entfernt. Die Lösung wurde mit EtOAc extrahiert, mit Wasser gewaschen, über MgSO_4 getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel *in vacuo* entfernt. Als Rohprodukt wurde ein gelbes Öl erhalten, welches mittels Vakuumdestillation (50 °C, $5.2 \cdot 10^{-2}$ mbar) zu einem farblosen Öl gereinigt wurde.

Ausbeute: 4.22 g (37.3 mmol, 61 %).

¹H-NMR: (300 MHz, CDCl₃) δ: 8.53 (s, 1H, OH), 5.61 (s, 1H, CH), 1.97 (s, 3H, CH₃), 1.88 (d, *J* = 1.1 Hz, 3H, CH₃), 1.82 (d, *J* = 1.1 Hz, 3H, CH₃) ppm. (**Isomer 1**)

¹³C-NMR: (75 MHz, CDCl₃) δ: 155.9, 121.6, 27.0, 20.8, 20.4 ppm.
(Isomer I).

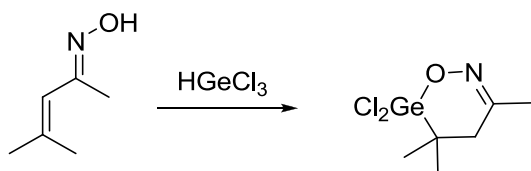
¹H-NMR: (300 MHz, CDCl₃) δ: 8.53 (s, 1H, OH), 5.98 (s, 1H, CH), 2.01 (s, 3H, CH₃), 1.87 (d, *J* = 1.4 Hz, 3H, CH₃), 1.79 (d, *J* = 1.0 Hz, 3H, CH₃) ppm. (**Isomer II**)

¹³C-NMR: (75 MHz, CDCl₃) δ: 154.4, 117.0, 26.9, 21.0, 15.1 ppm.
(Isomer II)

(Isomer-Verhältnis I/II 1:0.43)

IR: Wellenzahl (cm⁻¹): 962 (s, C=C), 1375 (m, O-H), 1440 (m, O-H), 1651 (w, C=C-C=N), 2914 (w, CH₂, CH₃), 2973 (w, CH₂, CH₃), 3217 (br m, -OH).

MS (ESI): m/z = 114 ($[M+H]^+$), 99 ($[(CH_3)_2CHCCH_3N+H]^+$), 98 ($[(CH_3)_2CHCN+H]^+$), 58 ($[CH_3CNOH+H]^+$).



Zu einer Lösung von 4.20 mL (36.4 mmol, 1.0 eq) Germanium(IV)chlorid in 20 mL abs. Diethylether wurden unter Argonatmosphäre 6.40 mL (36.4 mmol, 1.0 eq) 1,1,3,3-Tetramethyldisiloxan getropft und für 1.5 h unter Rückfluss erhitzt. Nach kühlen auf Raumtemperatur wurde die gelbe Produktphase separiert und langsam zu einer Lösung von 4.50 g (39.8 mmol, 1.1 eq) 4-Methylpent-3-en-2-oxim in 10 mL Diethylether getropft. Nach 20 h rühren wurde das Reaktionsgemisch vom Lösungsmittel befreit und der erhaltene Feststoff mit 10 mL abs. Diethylether und 15 mL abs. Hexan gewaschen.

Ausbeute: 7.56 g (25.8 mmol, 71 %).

CHN-Analyse: ($C_6H_{11}Cl_2GeNO_2$, MW: 256.94 g/mol),

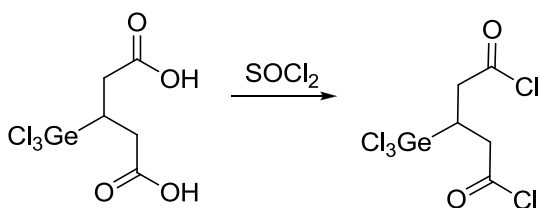
gefunden (berechnet): C: 28.07% (27.90%), H: 4.32% (4.58%), N: 5.46% (5.29%), Cl: 27.62 (27.59%).

1H -NMR: (300 MHz, $CDCl_3$) δ : 2.71 (s, 2H, CH_2), 2.15 (s, 3H, CH_3), 1.36 (s, 6H, 2x CH_3) ppm.

^{13}C -NMR: (75 MHz, $CDCl_3$) δ : 164.8, 47.0, 39.0, 25.2, 17.2 ppm.

IR: Wellenzahl (cm^{-1}): 962 (s, C=C), 1651 (w, C=C-C=N), 2914 (w, CH_2 , CH_3), 2973 (w, CH_2 , CH_3).

MS (ESI): m/z = 113 ($[C_6H_{11}NO+H]^+$).



Es wurden 4.00 g (12.9 mmol, 1.0 eq) 3-Trichlorgermylpentandisäure in 50 mL (0.69 mol, 53.5 eq) Thionylchlorid für 6 h unter Rückfluss erhitzt. Nach entfernen des Thionylchlorids mittels Destillaten verblieb ein dunkles, rotes Öl als Rohprodukt.

Ausbeute: 3.56 g (10.30 mmol, 80 %).

CHN-Analyse: (C₅H₅Cl₅GeO₂, MW: 347.00 g/mol),

gefunden (berechnet): C: 26.99% (17.31%), H: 2.62% (1.45%).

¹H-NMR: (300 MHz, CDCl₃) δ: 3.75 (ddd, *J* = 6.6, 4.2, 2.5 Hz, 1H, CH), 3.29 – 3.16 (m, 4H, 2x CH₂) ppm.

¹³C-NMR: (75 MHz, CDCl₃) δ: 163.0, 31.3, 30.2 ppm.

IR: Wellenzahl (cm⁻¹): 792 (m, C-Cl), 1068 (s, C=O), 1764 (s, COCl), 2958 (w, CH₂/CH₃).

6 Kristallographische Daten

6.1 Datenerfassung und Strukturverfeinerung

Die Röntgen-Beugungsexperimente wurden an Einkristallen der dargestellten Verbindungen an einem IPDS 2 / IPDS 2T der Firma STOE durchgeführt. Hierbei wurde eine Röntgenröhre mit Mo-Strahlung und nachgeschaltetem Graphit-Monochromator als Strahlungsquelle verwendet. Die Verwendete Mo-K α -Strahlung hatte eine Wellenlänge λ von 0.71073 Å.

Nach erfolgreicher Messung schloss sich eine Kristallstrukturanalyse an, die wie folgt durchgeführt wurde:

- I. Bestimmung der Zellkonstanten mit Hilfe der Orientierungsparametern aus bis zu 2000 Reflexen bei verschiedenen Winkeln Φ
- II. Bestimmung der Reflexintensität durch Integration des Reflexprofils
- III. Datenreduktion: Skalierung der berechneten F-Werte zu den zugehörigen Reflexen. Hierbei wurde die Reflexintensität mittels Lorenz-Faktor- und Polarisations-Korrektur konvertiert.
- IV. Lösung der Kristallstruktur unter Verwendung der Software SHELXS-97^[81].
 - Lösung der Kristallstruktur mittels direkter Methoden und anschließender Differenz-Fouriersynthesen
 - Optimierung der Atomparameter gegen F_0^2 nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate bei gleichzeitiger Verfeinerung aller Parameter. Hierbei wurde folgende Gewichtsfunktion verwendet:

$$\frac{1}{w} = \sigma^2 F_0^2 + (\alpha P)^2 + bP \quad \text{mit} \quad p = \frac{1}{3} \text{Max}(F_0^2, 0) + \frac{2}{3} F_0^2$$

Die Werte für die Parameter a und b wurden durch die Verwendung des Programmen SHELXTL 5.1 automatisch ermittelt. Für die ermittelten Gütewerte gilt:

$$R_1 = \frac{\sum \|F_0\| - |F_c|}{\sum \{F_0\}}$$

$$wR_2 = \sqrt{\frac{\sum [w \cdot (F_0^2 - F_c^2)^2]}{\sum [w \cdot (F_0^2)^2]}}$$

Nach der Debye-Waller-Theorie^[83,44] erfolgt die Korrektur des auf das ruhenden Atom bezogenen Atomformfaktors f_0 mittels:

$$f = f_0 \exp\left(-8\pi^2 U \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2}\right)$$

mit U = isotropischer Auslenkungsparameter

Der Koeffizient U des Temperaturfaktors steht mit der mittleren Auslenkung u des Atoms senkrecht zu der reflexierenden Netzebene in folgendem Zusammenhang:

$$U = u^2$$

Multipliziert man den isotropen Auslenkungsparameter U mit $8\pi^2$ erhält man den Debye-Waller-Faktor B :

$$B = 8\pi^2 \cdot U$$

Für Atome im Kristall ist es zutreffender, wenn anisotrope Schwingungen zugelassen werden. Dargestellt wird eine solche Schwingung durch einen Schwingungsellipsoiden, welcher durch einen sechs Komponenten umfassenden Tensor U_{ij} in seiner Lage beschrieben wird.

Für B und die Komponenten U_{ij} gilt:

$$T = -\ln \frac{f}{f_0}$$

Daraus folgt:
$$T_{iso} = B \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2}$$

$$T_{aniso} = 2\pi^2 \left(\sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^3 U_{ij} m_i m_j a_i^* a_j^* \right)$$

Somit ermittelt sich der Koeffizient U_{eq} aus den Koeffizienten U_{ij} :

$$U_{eq} = \frac{1}{3} \left(\sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^3 U_{ij} a_i a_j a_i^* a_j^* \right)$$

mit: m_i, m_j Miller Indizes $m_1 = h, m_2 = k, m_3 = l$

a_i, a_j Gitterkonstanten $a_1 = a, a_2 = b, a_3 = c$

a_i^*, a_j^* reziproke Gitterkonstanten $a_1^* = a^*, a_2^* = b^*, a_3^* = c^*$

In den folgenden Tabellen sind die Werte für U_{ij} , U_{iso} , U_{eq} in [\AA^2] aufgeführt. Die zu den Kristallstrukturen angefertigten Abbildungen wurden mit dem Programm DIAMAND 3.2h^[81] erstellt mit dem Programm POVRAY^[82] digital nachbearbeitet.

6.2 Cl₃GeCMe₂CH₂COMe (E)

E kristallisierte in Form weißer Nadeln.

Summenformel	C ₆ H ₁₁ Cl ₃ Ge
Molare Masse [g/mol]	278.15
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>Pbca</i>
Zelldimensionen <i>a,b,c</i> [Å]	12.8220(14) 12.7562(10) 13.4297(10)
Winkel <i>α, β, γ</i> [°]	90, 90, 90
Volumen [Å³]	2196.59(3)
Formeleinheiten pro Elementarzelle	3
Röntgenographische Dichte [g/cm³]	1.681
Absorptionskoeffizient [cm⁻¹]	3.468
Messtemperatur [K]	100
Messbereich 2θ	3.3-52.1
R_{int}	0.078
Anzahl der gemessenen Reflexe	15229
Anzahl der unabhängigen Reflexe	2066
Unabhängige Reflexe mit <i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)	1308
Anzahl der verfeinerten Parameter	2066
Maximale Restelektronendichte [<i>e</i>/Å³]	0.5700
<i>R</i>₁ für <i>I</i> > 2σ(<i>I</i>); <i>wR</i>₂ für alle Reflexe	0.0401, 0.0736
<i>GooF</i>	0.926

Atom	x/a	y/b	z/c	U _{eq/iso}
Ge1	0.59440(3)	0.07385(8)	0.20222(4)	0.0407(3)
Cl1	0.65503(1)	0.16897(3)	0.32289(7)	0.0589(0)
Cl2	0.64897(8)	0.15597(3)	0.06399(3)	0.0629(2)
Cl3	0.42980(5)	0.10113(4)	0.18211(0)	0.0631(3)
O1	0.52470(0)	-0.01572(1)	0.35406(8)	0.0460(0)
C1	0.65335(2)	-0.06212(5)	0.18887(0)	0.0424(6)
C2	0.57043(8)	-0.12492(6)	0.13476(0)	0.0552(1)
C3	0.75452(4)	-0.05958(2)	0.12655(3)	0.0569(0)
C4	0.67371(3)	-0.10075(4)	0.29858(5)	0.0460(9)
C5	0.58498(3)	-0.08429(5)	0.37306(3)	0.0368(9)
C6	0.57446(4)	-0.14730(9)	0.46635(2)	0.0525(3)
H21	0.49966(4)	-0.12651(9)	0.17869(5)	0.0672(6)
H22	0.55441(7)	-0.10527(0)	0.06796(7)	0.0753(1)
H23	0.59478(0)	-0.18862(0)	0.13400(8)	0.0769(1)
H31	0.80709(1)	-0.01528(3)	0.15749(5)	0.0655(0)
H32	0.77726(1)	-0.13014(1)	0.12283(9)	0.0693(7)
H33	0.73998(9)	-0.04852(7)	0.05838(2)	0.1041(8)
H41	0.69020(0)	-0.16641(5)	0.29398(5)	0.0661(3)
H42	0.73764(5)	-0.07270(8)	0.33362(8)	0.0588(5)
H61	0.63717(3)	-0.16122(9)	0.50352(8)	0.1478(3)
H62	0.54923(7)	-0.19351(3)	0.45053(8)	0.0529(7)
H63	0.53844(6)	-0.12671(2)	0.51261(1)	0.0766(7)

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Ge1	0.0344(0)	0.0349(1)	0.0550(7)	0.0053(0)	0.0016(4)	0.0010(3)
Cl1	0.0604(4)	0.0425(8)	0.0822(8)	-0.0169(5)	0.0078(4)	-0.0087(5)
Cl2	0.0580(4)	0.0609(8)	0.0796(6)	0.0289(1)	0.0130(1)	0.0009(2)
Cl3	0.0373(2)	0.0706(2)	0.0865(9)	0.0326(0)	0.0004(2)	0.0063(3)
O1	0.0503(6)	0.0403(3)	0.0529(0)	0.0046(9)	0.0030(3)	0.0090(4)
C1	0.0472(4)	0.0410(3)	0.0434(5)	-0.0057(5)	0.0000(5)	-0.0057(8)
C2	0.0785(8)	0.0549(0)	0.0586(7)	-0.0116(3)	-0.0096(1)	-0.0143(7)
C3	0.0625(0)	0.0487(3)	0.0724(2)	-0.0114(6)	0.0166(4)	0.0075(6)
C4	0.0478(5)	0.0352(2)	0.0575(3)	0.0009(4)	-0.0047(5)	0.0042(9)
C5	0.0428(2)	0.0291(6)	0.0477(9)	-0.0039(7)	-0.0058(7)	-0.0024(1)
C6	0.0798(5)	0.0437(3)	0.0543(9)	0.0024(1)	-0.0013(7)	-0.0085(6)

6.3 Cl₃SnCH(CH₂COOH)₂ (**3**)

3 kristallisierte in Form weißer Quader.

Summenformel	C ₅ H ₇ Cl ₃ O ₄ Sn·2(H ₂ O)
Molare Masse [g/mol]	392.18
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>Pnma</i>
Zelldimensionen <i>a,b,c</i> [Å]	11.340(3), 14.249(4), 7.527(2)
Winkel <i>α, β, γ</i> [°]	90, 90, 90
Volumen [Å³]	1216.2 (6)
Formeleinheiten pro Elementarzelle	4
Röntgenographische Dichte [g/cm³]	2.142
Absorptionskoeffizient [cm⁻¹]	9.354
Messtemperatur [K]	100
Messbereich 2θ	3.2-25.0
R_{int}	0.043
Anzahl der gemessenen Reflexe	3035
Anzahl der unabhängigen Reflexe	1111
Unabhängige Reflexe mit <i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)	1111
Anzahl der verfeinerten Parameter	74
Maximale Restelektronendichte [<i>e</i>/Å³]	0.49
<i>R</i>₁ für <i>I</i> > 2σ(<i>I</i>); <i>wR</i>₂ für alle Reflexe	0.031, 0.071
<i>Goof</i>	1.00

Atom	x/a	y/b	z/c	U _{eq/iso}
Sn1	0.098696(4)	¼	0.96062(7)	0.0539(0)
Cl1	0.82106(15)	¼	1.1522(2)	0.0539(0)
Cl2	1.07859(11)	0.12120(9)	1.11763(17)	0.0529(0)
C1	1.0837(6)	¼	0.7123(10)	0.0536(0)
H1	1.17020	¼	0.73800(0)	0.0380

C2	1.0514(5)	0.1601(4)	0.6145(7)	0.0569(0)
H2A	1.05300	0.17250	0.48500	0.0380
H2B	1.11190	0.11190	0.64020	0.0380
C3	0.9322(4)	0.1218(4)	0.6637(7)	0.0569(0)
O2	0.8885(3)	0.0616(3)	0.5521(5)	0.0469(0)
H2	0.82470	0.04050	0.59230	0.0420
O1	0.8809(3)	0.1434(2)	0.8032(4)	0.0569(0)
O1W	0.6995(3)	-0.0177(2)	0.6622(5)	0.0531(0)
H1W	0.70830	-0.07520	0.68320	0.0530
H2W	0.65530	-0.01410	0.57270	0.0530

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Sn1	0.0261(3)	0.0267(3)	0.0240(3)	0.00000	0.0006(2)	0.00000
C11	0.0295(9)	0.0322(9)	0.0309(10)	0.00000	0.0063(7)	0.00000
Cl2	0.0354(7)	0.0325(7)	0.0284(7)	0.0049(5)	-0.0015(5)	0.0021(5)
C1	0.024(4)	0.042(4)	0.028(4)	0.00000	0.000(3)	0.00000
C2	0.033(3)	0.030(3)	0.033(3)	0.004(2)	0.000(2)	0.001(2)
C3	0.028(3)	0.033(3)	0.031(3)	0.002(2)	0.000(2)	0.006(2)
O2	0.0387(19)	0.0325(19)	0.035(2)	-0.0046(16)	-0.0001(17)	-0.0078(17)
O1	0.0312(19)	0.0325(19)	0.029(2)	-0.0032(15)	0.0022(16)	-0.0018(16)
O1W	0.040(2)	0.0270(19)	0.039(2)	-0.0021(15)	-0.0058(17)	0.0014(16)

6.4 Cl₃GeCH₂CH₂CN (4)

4 kristallisierte in Form weißer Würfel.

Summenformel	C ₃ H ₄ Cl ₃ NGe
Molare Masse [g/mol]	233.01
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	P2 ₁ /m
Zelldimensionen <i>a, b, c</i> [Å]	6.1535(12), 6.8854(14), 9.4290(19)
Winkel <i>α, β, γ</i> [°]	90, 105.59(3), 90
Volumen [Å³]	384.80(322)
Formeleinheiten pro Elementarzelle	2
Röntgenographische Dichte [g/cm³]	2.0109
Absorptionskoeffizient [cm⁻¹]	4.922
Messtemperatur [K]	100
Messbereich 2θ	3.2-25.0
R_{int}	0.059
Anzahl der gemessenen Reflexe	4091
Anzahl der unabhängigen Reflexe	1121
Unabhängige Reflexe mit <i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)	973
Anzahl der verfeinerten Parameter	74
Maximale Restelektronendichte [<i>e</i>/Å³]	0.49
<i>R</i>₁ für <i>I</i> > 2σ(<i>I</i>); <i>wR</i>₂ für alle Reflexe	0.031, 0.071
<i>Goof</i>	1.05

Atom	x/a	y/b	z/c	U _{eq/iso}
Ge1	0.88099(7)	1/4	0.16045(4)	0.014(13)
Cl2	0.84638(17)	1/4	-0.06980(11)	0.014(13)
Cl3	0.70590(12)	0.00255(12)	0.20782(9)	-0.051(7)
N1	1.6625(8)	1/4	0.5661(5)	-0.025(10)

C1	1.1967(7)	1/4	0.2687(5)	-0.102(7)
C2	1.2298(8)	1/4	0.4356(5)	-0.047(13)
H2A	1.15940	0.36420	0.46420	-0.069(12)
H2B	1.15940	0.13580	0.46420	-0.031(11)
C3	1.4739(8)	1/4	0.5109(5)	-0.019(12)
H1	1.258(8)	0.124(8)	0.238(5)	0.039(13)

	<i>U</i> ₁₁	<i>U</i> ₂₂	<i>U</i> ₃₃	<i>U</i> ₂₃	<i>U</i> ₁₃	<i>U</i> ₁₂
Ge1	0.0097(2)	0.0170(3)	0.0188(2)	0.00000	0.00334(16)	0.00000
Cl2	0.0181(5)	0.0248(6)	0.0196(5)	0.00000	0.0041(4)	0.00000
Cl3	0.0194(4)	0.0179(4)	0.0318(4)	-0.0020(3)	0.0094(3)	0.0019(3)
N1	0.023(2)	0.047(3)	0.026(2)	0.00000	-0.0003(17)	0.00000
C1	0.0111(17)	0.032(3)	0.0214(19)	0.00000	0.0010(15)	0.00000
C2	0.0146(19)	0.047(3)	0.022(2)	0.00000	0.0002(16)	0.00000
C3	0.020(2)	0.033(3)	0.023(2)	0.00000	0.0024(17)	0.00000

6.5 [(R⁵Sn)₃S₄] (10)

3 kristallisierte in Form weißer Quader.

Summenformel	C ₁₅ H ₁₈ Na ₃ O ₁₂ Sn ₃ Sn ₄ ·3.27(CH ₄ O)·2(C ₄ H ₈ O)
Molare Masse [g/mol]	1193.76
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	<i>P</i> $\bar{1}$
Zelldimensionen <i>a,b,c</i> [Å]	12.740(3), 12.868(3), 15.761(4)
Winkel <i>α, β, γ</i> [°]	71.06(3), 83.29(3), 63.86(3)
Volumen [Å³]	2192.9(9)
Formeleinheiten pro Elementarzelle	2
Röntgenographische Dichte [g/cm³]	1.808
Absorptionskoeffizient [cm⁻¹]	1.98
Messtemperatur [K]	100
Messbereich 2θ	1.4-26.8
R_{int}	0.093
Anzahl der gemessenen Reflexe	20325
Anzahl der unabhängigen Reflexe	9186
Unabhängige Reflexe mit <i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)	9186
Anzahl der verfeinerten Parameter	532
Maximale Restelektronendichte [e/Å³]	0.77
<i>R</i>₁ für <i>I</i> > 2σ(<i>I</i>); <i>wR</i>₂ für alle Reflexe	0.058, 0.100
<i>Goof</i>	0.92

Atom	x/a	y/b	z/c	U _{eq/iso}
O1M	0.5776(9)	1.1181(11)	0.8136(8)	0.025(10)
C1M	0.6003(15)	0.9980(17)	0.8742(12)	0.102(7)
H1M1	0.65870	0.93640	0.84870	0.2920
H1M2	0.52760	0.98760	0.88270	0.2920

H1M3	0.62980	0.98860	0.93220	0.2920
Na1	0.0480(4)	1.2567(4)	0.8151(3)	0.014(13)
Na2	-0.1712(7)	1.3656(8)	0.6746(7)	0.014(13)
Na3	0.6648(3)	1.2479(4)	0.6681(3)	-0.051(7)
Na4	-0.2536(7)	1.3446(7)	0.8204(6)	-0.025(10)
C2M	-0.476(5)	1.223(6)	0.983(4)	-0.102(7)
H2M1	-0.42610	1.17370	1.03690	0.014(13)
H2M2	-0.52690	1.18520	0.97780	0.014(13)
H2M3	-0.52480	1.30500	0.98600	-0.051(7)
O2M	-0.3480(16)	1.2615(16)	0.8911(13)	-0.025(10)
O5M	-0.2942(10)	1.2903(10)	0.8798(8)	-0.102(7)
C5M	-0.428(2)	1.226(2)	0.9303(17)	-0.047(13)
O3M	-0.1312(8)	1.4341(9)	0.7500(7)	-0.069(12)
C3M	-0.1489(14)	1.5545(14)	0.7271(10)	-0.031(11)
H3M1	-0.10290	1.56230	0.76830	-0.019(12)
H3M2	-0.23210	1.60610	0.73130	0.1160
H3M3	-0.12430	1.57990	0.66550	0.1160
C4M	0.6460(18)	0.531(2)	0.9344(13)	0.2189
H4M1	0.69860	0.46860	0.98470	0.2740
H4M2	0.56500	0.54530	0.94960	0.2740

H4M3	0.65410	0.60700	0.92240	0.2740
O4M	0.6735(9)	0.4946(8)	0.8621(8)	0.014(13)
Sn2	0.37875(6)	0.77836(7)	0.68149(6)	0.014(13)
Sn1	0.30812(6)	1.07535(7)	0.67260(6)	-0.051(7)
Sn3	0.16629(6)	0.91232(7)	0.82184(6)	-0.025(10)
S1	0.4855(2)	0.8976(3)	0.6560(2)	-0.102(7)
S2	0.3267(2)	0.7074(3)	0.8329(2)	-0.047(13)
S3	0.2732(2)	1.0249(3)	0.8329(2)	-0.069(12)
S4	0.1813(2)	0.9740(2)	0.6495(2)	-0.031(11)
O31	0.1200(7)	1.2746(7)	0.6709(6)	-0.019(12)
O41	-0.0371(6)	1.3866(6)	0.5794(5)	0.014(13)
O33	0.1694(7)	0.8491(6)	0.9737(5)	0.014(13)
O11	0.4182(6)	1.1570(7)	0.6971(6)	0.014(13)
O42	0.1203(6)	0.6186(6)	0.5544(5)	0.014(13)
O12	0.5469(5)	0.6128(6)	0.7118(5)	-0.051(7)
O13	0.0045(6)	1.1003(6)	0.7989(6)	-0.025(10)
O23	-0.1880(6)	1.1974(6)	0.7686(5)	-0.102(7)
O32	0.2501(7)	0.6554(7)	0.4615(6)	-0.047(13)
O21	0.4878(6)	1.2932(6)	0.6229(5)	-0.069(12)
O22	0.6239(6)	0.4199(6)	0.7132(5)	-0.031(11)

C12	0.4656(9)	0.5671(9)	0.6103(8)	-0.019(12)
H12A	0.50890	0.56720	0.55380	0.0960
H12B	0.43750	0.50320	0.62260	0.0960
C22	0.5533(9)	0.5273(12)	0.6846(8)	-0.019(12)
C31	0.1458(9)	1.2822(10)	0.5198(8)	-0.019(12)
H31A	0.12120	1.23150	0.49880	0.0970
H31B	0.13700	1.35520	0.46880	0.0970
C3	0.0182(10)	0.872(1)	0.8431(9)	-0.019(12)
C23	-0.0929(11)	1.1033(11)	0.7946(8)	-0.019(12)
C41	0.0691(12)	1.3203(12)	0.5952(11)	-0.019(12)
C32	0.2404(8)	0.6869(10)	0.6010(8)	-0.019(12)
H32B	0.23710	0.63280	0.66150	0.0970
H32A	0.18220	0.77020	0.59840	0.0970
C42	0.2023(10)	0.6498(10)	0.5349(9)	-0.019(12)
C21	0.4188(9)	1.2444(12)	0.626(1)	-0.019(12)
C2	0.3604(10)	0.6862(10)	0.5924(8)	-0.019(12)
H2	0.36510	0.73530	0.52940	0.1030
C1	0.2733(10)	1.2104(10)	0.5525(9)	-0.019(12)
H1	0.31660	1.17010	0.50640	0.1130
C11	0.3273(10)	1.2937(10)	0.5560(9)	-0.019(12)

H11A	0.36120	1.31690	0.49690	0.1130
H11B	0.26370	1.36910	0.56440	0.1130
C13	-0.0886(17)	0.9800(13)	0.8530(14)	-0.019(12)
H13A	-0.09350	0.97770	0.91670	0.0930
H13B	-0.15830	0.97350	0.83790	0.0930
C133	-0.086(2)	0.9807(14)	0.7957(16)	-0.019(12)
H13C	-0.15660	0.97300	0.82410	0.0930
H13D	-0.08720	0.98130	0.73290	0.0930
O43	0.1111(7)	0.7328(8)	1.0860(7)	-0.019(12)
C43	0.1043(13)	0.7966(12)	1.0033(11)	-0.019(12)
O2	0.1450(8)	1.3263(8)	0.8850(7)	-0.019(12)
C08	0.0964(14)	1.4397(15)	0.8967(12)	-0.019(12)
H08A	0.11820	1.43470	0.95670	0.1970
H08B	0.01000	1.47670	0.89040	0.1970
C05	0.2710(14)	1.2984(14)	0.8736(13)	-0.019(12)
H05A	0.30940	1.28030	0.93110	0.1930
H05B	0.31240	1.22870	0.84980	0.1930
C06	0.2679(15)	1.4107(13)	0.8090(11)	-0.019(12)
H06A	0.27330	1.40590	0.74700	0.2080
H06B	0.33390	1.42550	0.82090	0.2080

C07	0.1485(15)	1.5146(15)	0.8211(12)	-0.019(12)
H07A	0.09900	1.55630	0.76540	0.2220
H07B	0.15970	1.57520	0.84020	0.2220
O1	0.7567(7)	1.0824(7)	0.6165(6)	-0.019(12)
C01	0.9156(11)	0.8933(11)	0.6139(10)	-0.019(12)
H01A	0.98390	0.84780	0.65640	0.1390
H01B	0.93670	0.86600	0.55980	0.1390
C04	0.7088(11)	1.0004(12)	0.6221(9)	-0.019(12)
H04A	0.68040	1.01240	0.56220	0.1290
H04B	0.64270	1.01190	0.66340	0.1290
C03	0.809(1)	0.8732(11)	0.6579(10)	-0.019(12)
H03A	0.81640	0.84660	0.72420	0.1270
H03B	0.79790	0.81240	0.63890	0.1270
C02	0.8787(10)	1.0278(11)	0.5893(10)	-0.019(12)
H02A	0.92970	1.04430	0.62080	0.1520
H02B	0.88430	1.06230	0.52380	0.1520
C33	0.0496(18)	0.7757(18)	0.9258(16)	-0.019(12)
H33A	0.10730	0.70010	0.91370	0.1410
H33B	-0.02090	0.76320	0.94910	0.1410
C333	-0.0064(15)	0.851(2)	0.9355(16)	-0.019(12)

	H33C	-0.04300	0.79330	0.95270	0.1410	
	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
O1M	0.167(4)	0.168(4)	0.168(4)	-0.0717(19)	0.0063(10)	-0.0508(16)
C1M	0.194(7)	0.195(7)	0.195(7)	-0.083(3)	0.0064(10)	-0.059(2)
Na1	0.089(3)	0.062(3)	0.108(4)	-0.035(2)	0.026(3)	-0.029(3)
Na2	0.069(5)	0.098(7)	0.124(9)	-0.036(5)	0.033(6)	-0.041(7)
Na3	0.087(3)	0.067(3)	0.121(4)	-0.029(2)	0.020(3)	-0.047(3)
Na4	0.076(6)	0.057(5)	0.089(7)	-0.015(5)	0.009(6)	-0.025(5)
C2M	0.29(2)	0.29(2)	0.29(2)	-0.125(10)	0.0089(12)	-0.089(7)
O2M	0.072(5)	0.072(5)	0.072(5)	-0.031(2)	0.0023(10)	-0.0223(19)
O5M	0.036(3)	0.036(3)	0.037(3)	-0.0154(15)	0.0022(10)	-0.0108(13)
C5M	0.086(7)	0.087(7)	0.086(7)	-0.037(3)	0.0027(10)	-0.026(2)
O3M	0.054(6)	0.038(6)	0.083(9)	0.006(5)	0.029(6)	0.035(6)
C3M	0.080(12)	0.065(13)	0.035(11)	0.007(9)	-0.001(9)	-0.004(10)
C4M	0.133(18)	0.18(2)	0.083(18)	0.021(16)	-0.022(15)	0.033(17)
O4M	0.099(8)	0.055(6)	0.094(10)	-0.008(6)	-0.022(7)	-0.028(7)
Sn2	0.0594(5)	0.0560(5)	0.1069(8)	-0.0223(4)	0.0199(5)	-0.0341(5)
Sn1	0.0624(5)	0.0578(5)	0.1079(8)	-0.0284(4)	0.0241(5)	-0.0340(5)
Sn3	0.0638(5)	0.0570(5)	0.1096(8)	-0.0270(4)	0.0252(5)	-0.0334(5)

S1	0.0618(17)	0.071(2)	0.129(3)	-0.0317(16)	0.0290(19)	-0.047(2)
S2	0.0726(19)	0.0564(18)	0.117(3)	-0.0223(15)	0.021(2)	-0.029(2)
S3	0.0634(17)	0.0685(19)	0.104(3)	-0.0313(15)	0.0217(18)	-0.0327(19)
S4	0.0630(17)	0.0573(17)	0.105(3)	-0.0253(14)	0.0220(17)	-0.0333(19)
O31	0.072(6)	0.085(6)	0.109(8)	-0.042(5)	0.032(5)	-0.043(6)
O41	0.065(5)	0.063(5)	0.112(7)	-0.031(4)	0.015(5)	-0.030(5)
O33	0.114(6)	0.062(5)	0.115(7)	-0.054(5)	0.035(6)	-0.028(5)
O11	0.078(5)	0.069(5)	0.100(7)	-0.032(4)	0.037(5)	-0.031(5)
O42	0.062(4)	0.083(5)	0.121(7)	-0.040(4)	0.042(5)	-0.049(5)
O12	0.070(5)	0.061(5)	0.125(7)	-0.029(4)	0.018(5)	-0.046(5)
O13	0.072(5)	0.068(5)	0.164(9)	-0.037(4)	0.021(6)	-0.039(6)
O23	0.066(5)	0.054(5)	0.111(7)	-0.006(4)	0.025(5)	-0.034(5)
O32	0.101(6)	0.112(7)	0.120(8)	-0.065(5)	0.037(6)	-0.062(6)
O21	0.065(4)	0.068(5)	0.146(8)	-0.038(4)	0.024(5)	-0.052(5)
O22	0.050(4)	0.058(5)	0.127(7)	-0.002(4)	0.012(5)	-0.040(5)
C12	0.062(7)	0.048(7)	0.112(11)	-0.011(6)	0.035(8)	-0.031(7)
C22	0.037(6)	0.085(9)	0.086(10)	-0.027(7)	0.016(7)	-0.016(9)
C31	0.075(8)	0.072(8)	0.109(10)	-0.036(6)	0.022(8)	-0.045(8)
C3	0.063(7)	0.062(7)	0.094(11)	-0.006(6)	0.012(7)	-0.021(8)
C23	0.082(9)	0.069(8)	0.078(9)	-0.046(7)	0.021(8)	-0.026(7)

C41	0.07(1)	0.076(10)	0.110(13)	-0.040(8)	0.012(10)	-0.028(10)
C32	0.068(7)	0.089(9)	0.092(10)	-0.043(7)	0.043(7)	-0.035(8)
C42	0.076(8)	0.067(8)	0.073(10)	-0.025(7)	0.017(8)	-0.022(7)
C21	0.045(7)	0.089(10)	0.105(12)	-0.013(7)	0.013(8)	-0.062(10)
C2	0.126(10)	0.093(9)	0.084(9)	-0.080(9)	0.034(8)	-0.045(8)
C1	0.076(8)	0.075(8)	0.143(13)	-0.026(7)	0.018(8)	-0.062(9)
C11	0.097(9)	0.082(9)	0.124(12)	-0.053(8)	0.036(9)	-0.045(9)
C13	0.099(10)	0.067(9)	0.054(18)	-0.036(9)	-0.045(15)	0.014(13)
C133	0.099(10)	0.067(9)	0.054(18)	-0.036(9)	-0.045(15)	0.014(13)
O43	0.107(6)	0.099(7)	0.126(9)	-0.058(6)	0.023(6)	-0.051(7)
C43	0.112(11)	0.075(10)	0.118(14)	-0.054(9)	0.050(11)	-0.025(10)
O2	0.120(7)	0.108(7)	0.198(10)	-0.062(6)	0.069(7)	-0.102(7)
C08	0.148(12)	0.132(13)	0.204(17)	-0.067(11)	0.047(12)	-0.047(13)
C05	0.156(13)	0.117(12)	0.224(17)	-0.071(11)	0.051(13)	-0.069(12)
C06	0.202(15)	0.076(10)	0.194(16)	-0.051(11)	0.109(13)	-0.031(11)
C07	0.193(15)	0.116(12)	0.220(17)	-0.087(11)	0.097(13)	-0.019(12)
O1	0.088(6)	0.086(6)	0.176(9)	-0.041(5)	0.035(6)	-0.062(6)
C01	0.104(10)	0.087(10)	0.159(15)	-0.034(8)	0.019(10)	-0.056(10)
C04	0.120(11)	0.105(11)	0.119(12)	-0.089(10)	0.003(9)	-0.006(10)
C03	0.088(9)	0.086(10)	0.152(13)	-0.031(8)	0.012(10)	-0.058(10)

C02	0.084(9)	0.08(1)	0.206(17)	-0.021(7)	0.034(10)	-0.060(11)
C33	0.029(10)	0.092(17)	0.24(3)	-0.013(10)	0.007(14)	-0.086(19)

6.6 [(R⁵Ge)₄Te₅] (**11**)

11 kristallisierte in Form orangener Nadeln.

Summenformel	C ₂₀ H ₂₀ Ge ₄ O ₁₆ Te ₅ ·2THF
Molare Masse [g/mol]	1588.93
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>
Zelldimensionen <i>a, b, c</i> [Å]	11.901(4), 23.406(6), 19.298(5)
Winkel <i>α, β, γ</i> [°]	90, 90.57(4), 90
Volumen [Å³]	5375(3)
Formeleinheiten pro Elementarzelle	4
Röntgenographische Dichte [g/cm³]	1.963(3)
Absorptionskoeffizient [cm⁻¹]	4.93
Messtemperatur [K]	100
Messbereich 2θ	7.36-50.00
R_{int}	0.2528
Anzahl der gemessenen Reflexe	32249
Anzahl der unabhängigen Reflexe	8337
Unabhängige Reflexe mit <i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)	2357
Anzahl der verfeinerten Parameter	460
Maximale Restelektronendichte [<i>e</i>/Å³]	0.49
<i>R</i>₁ für <i>I</i> > 2σ(<i>I</i>); <i>wR</i>₂ für alle Reflexe	0.0603, 0.1418
<i>Goof</i>	0.643

Die Kristallstruktur mit der Referenznummer 794770 (Cambridge Crystallographic Data Centre (CCDC)) digital verfügbar.

6.7 [(R⁶Ge)₄S₆] (12)

12 kristallisierte in Form weißer Quader.

Summenformel	C ₁₂ H ₁₆ N ₄ Ge ₄ S ₆
Molare Masse [g/mol]	699.12
Kristallsystem	tetragonal
Raumgruppe	<i>I</i> 41/ <i>a</i>
Zelldimensionen <i>a,b,c</i> [Å]	10.462(3), 10.462(3), 21.393(4)
Winkel <i>α, β, γ</i> [°]	90, 90, 90
Volumen [Å³]	2341.54(105)
Formeleinheiten pro Elementarzelle	4
Röntgenographische Dichte [g/cm³]	1.98
Absorptionskoeffizient [cm⁻¹]	5.627
Messtemperatur [K]	100
Messbereich 2θ	2.29-59.53
R_{int}	0.1126
Anzahl der gemessenen Reflexe	14669
Anzahl der unabhängigen Reflexe	1579
Unabhängige Reflexe mit <i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)	944
Anzahl der verfeinerten Parameter	60
Maximale Restelektronendichte [<i>e</i>/Å³]	0.440
<i>R</i>₁ für <i>I</i> > 2σ(<i>I</i>); <i>wR</i>₂ für alle Reflexe	0.0284, 0.0826
<i>GooF</i>	0.74

Atom	x/a	y/b	z/c	U _{eq/iso}
Ge1	0.1210(0)	0.3645(8)	0.0681(5)	0.0309
S1	0	¼	0.0036(0)	0.0295
S2	0.0060(5)	0.5004(5)	0.1240(1)	0.0225
C3	0.2352(0)	0.4608(1)	0.0154(2)	0.0324

H3A	0.1845(6)	0.5141(1)	-0.0137(2)	0.0587
H3B	0.2875(8)	0.5186(2)	0.0416(1)	0.0309
C2	0.3229(5)	0.3731(7)	-0.0219(4)	0.0309
H2A	0.3711(2)	0.3181(3)	0.0074(1)	0.0295
H2B	0.2700(3)	0.3168(6)	-0.0486(5)	0.0225
C1	0.4140(1)	0.4426(0)	-0.0615(9)	0.0324
N1	0.4837(9)	0.4970(4)	-0.0924(2)	0.0587

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Ge1	0.01688	0.01980	0.01508	-0.00024	0.00010	0.00123
S1	0.01965	0.02545	0.01534	-0.00098	0.00000	0.00000
S2	0.02462	0.01906	0.01988	0.00009	0.00299	0.00044
C3	0.02237	0.02851	0.02234	0.00257	-0.00020	0.00104
C2	0.03171	0.03461	0.02716	-0.00361	0.00870	-0.00429
C1	0.02516	0.04185	0.02007	0.00187	0.00049	-0.00124
N1	0.02462	0.05434	0.02990	-0.00007	0.00515	0.00272

6.8 [(R⁶Ge)₄Se₆] (13)

13 kristallisierte in Form gelber Rauten.

Summenformel	C ₁₂ H ₁₆ N ₄ Ge ₄ Se ₆
Molare Masse [g/mol]	1076.5
Kristallsystem	tetragonal
Raumgruppe	I41/a
Zelldimensionen <i>a,b,c</i> [Å]	10.4620(30), 10.4620(30), 21.3910(40)
Winkel <i>α, β, γ</i> [°]	90, 90, 90
Volumen [Å³]	2341.32(10)
Formeleinheiten pro Elementarzelle	4
Röntgenographische Dichte [g/cm³]	3.05
Absorptionskoeffizient [cm⁻¹]	14.454
Messtemperatur [K]	100
Messbereich 2θ	2.2-25.0
R_{int}	0.0918
Anzahl der gemessenen Reflexe	9585
Anzahl der unabhängigen Reflexe	1034
Unabhängige Reflexe mit <i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)	1034
Anzahl der verfeinerten Parameter	61
Maximale Restelektronendichte [<i>e</i>/Å³]	0.49
<i>R</i>₁ für <i>I</i> > 2σ(<i>I</i>); <i>wR</i>₂ für alle Reflexe	0.051, 0.151
<i>GooF</i>	1.20

Atom	x/a	y/b	z/c	U _{eq/iso}
Ge1	0.1209(6)	0.3646(0)	0.0682(0)	0.0309
Se1	0	¼	0.0031(3)	0.0295
Se2	0.0059(8)	0.5010(0)	0.1239(6)	0.0225
C3	0.2400(6)	0.4638(1)	0.0130(1)	0.0324

H3A	0.1903(6)	0.5153(0)	-0.0172(7)	0.0309
H3B	0.2924(5)	0.5227(1)	0.0386(1)	0.0295
C2	0.3257(8)	0.3712(2)	-0.0215(1)	0.0225
H2A	0.3751(5)	0.3198(1)	0.0089(3)	0.0324
H2B	0.2730(1)	0.3121(5)	-0.0468(3)	0.0587
C1	0.4114(0)	0.4394(0)	-0.0612(7)	0.0324
N1	0.4850(5)	0.4968(7)	-0.0934(2)	0.0587

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Ge1	0.0071(0)	0.0106(2)	0.0048(8)	0.0004(8)	-0.0006(6)	0.0005(9)
Se1	0.0677(8)	0.0715(5)	0.0562(0)	-0.0005(9)	0.00000	0.00000
Se2	0.0714(5)	0.0672(5)	0.0655(0)	-0.0001(1)	0.0032(4)	0.0005(9)
C3	0.0133(3)	0.0086(6)	0.0078(1)	0.0068(7)	-0.0046(1)	-0.0054(0)
C2	0.0118(2)	0.0235(4)	0.0293(9)	0.0030(1)	-0.0006(9)	-0.0086(3)
C1	0.0206(9)	0.0297(9)	0.0140(5)	0.0105(5)	-0.0025(6)	-0.0045(0)
N1	0.0117(3)	0.0653(3)	0.0222(6)	-0.0061(0)	-0.0024(9)	0.0171(7)

6.9 [(R⁵Ge)₄Te₅] (14)

14 kristallisierte in Form oranger Quader.

Summenformel	C ₁₂ H ₁₆ N ₄ Ge ₄ Te ₁₀
Molare Masse [g/mol]	1144.7
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	<i>P</i> $\bar{1}$
Zelldimensionen <i>a, b, c</i> [Å]	10.8194(22), 11.0438(22), 12.0026(24)
Winkel <i>α, β, γ</i> [°]	102.631(30), 113.922(30), 94.998(30)
Volumen [Å³]	1254.15 (258)
Formeleinheiten pro Elementarzelle	2
Röntgenographische Dichte [g/cm³]	1.942
Absorptionskoeffizient [cm⁻¹]	10.453
Messtemperatur [K]	100
Messbereich 2θ	2.9-59.53
R_{int}	0.1102
Anzahl der gemessenen Reflexe	9218
Anzahl der unabhängigen Reflexe	4939
Unabhängige Reflexe mit <i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)	4939
Anzahl der verfeinerten Parameter	260
Maximale Restelektronendichte [<i>e</i>/Å³]	0.49
<i>R</i>₁ für <i>I</i> > 2σ(<i>I</i>); <i>wR</i>₂ für alle Reflexe	0.0585, 0.0935
<i>Goof</i>	1.14

Atom	x/a	y/b	z/c	U _{eq/iso}
C12	-0.06571	0.86002	0.26279	-0.019(12)
C10	-0.09069	0.69475	0.07069	-0.019(12)
H10A	-0.04267	0.67299	0.01845	-1.2000
H10B	-0.16992	0.72730	0.02254	-1.2000

C4	-0.37170	0.33831	0.36663	-0.019(12)
H4A	-0.34726	0.26251	0.39118	-1.2000
H4B	-0.31499	0.41088	0.43804	-1.2000
C2	0.12033	0.21834	0.44801	-0.019(12)
H2A	0.14245	0.17201	0.51136	-1.2000
H2B	0.17624	0.30294	0.48973	-1.2000
C3	0.16406	0.15311	0.34487	-0.019(12)
C7	-0.44977	0.05086	-0.24557	-0.019(12)
H7A	-0.38337	0.03536	-0.27959	-1.2000
H7B	-0.48161	-0.02768	-0.23301	-1.2000
C11	0.00389	0.79903	0.18725	-0.019(12)
H11A	0.07797	0.76473	0.24084	-1.2000
H11B	0.04486	0.86314	0.16179	-1.2000
C1	-0.02792	0.22899	0.40428	-0.019(12)
H1A	-0.03644	0.28907	0.47177	-1.2000
H1B	-0.08122	0.14744	0.39093	-1.2000
C8	-0.57410	0.08749	-0.34473	-0.019(12)
H8A	-0.63881	0.10946	-0.31024	-1.2000
H8B	-0.54288	0.16015	-0.36639	-1.2000
C6	-0.54460	0.35058	0.45423	-0.019(12)

C9	-0.64234	-0.02306	-0.46006	0.01892
N1	0.18453	0.10435	0.26722	0.02051
N2	-0.55708	0.35650	0.54404	0.02263
N3	-0.69538	-0.10662	-0.54645	0.01865
N4	-0.11557	0.90649	0.32285	0.01495
Te2	0.05279	0.47304	0.25889	0.02314
Te1	-0.14838	0.09856	0.05507	0.00918
Te3	-0.52609	0.18900	0.02008	0.01892
Te4	-0.32718	0.57114	0.19836	0.02051
Te5	-0.27868	0.38285	-0.12542	0.02263
Ge4	-0.15823	0.53826	0.09981	0.01865
Ge3	-0.35689	0.17745	-0.08149	0.01495
Ge2	-0.33255	0.34564	0.21875	0.02314
Ge1	-0.11078	0.28260	0.24686	0.00918
C5	-0.52425	0.33756	0.33528	-0.01942
H5A	-0.55267	0.40707	0.29999	-1.2000
H5B	-0.58065	0.25905	0.27253	-1.2000

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
C12	0.04757	0.04895	0.04750	0.01566	0.02354	0.02064
C10	0.03728	0.05053	0.04425	0.01578	0.02402	0.01867
C4	0.03994	0.05599	0.03110	0.00207	0.01110	0.00955
C2	0.03870	0.04969	0.04457	0.02512	0.01861	0.01892
C3	0.02028	0.05843	0.05101	0.01512	0.00434	0.02051
C7	0.03534	0.04007	0.04846	0.01863	0.01848	0.02263
C11	0.03525	0.04642	0.04882	0.02065	0.02440	0.01865
C1	0.04360	0.05592	0.04445	0.01396	0.02579	0.01495
C8	0.04769	0.06051	0.03347	0.00632	0.01472	0.02314
C6	0.04351	0.04909	0.04747	0.00598	0.01740	0.00918
C9	0.03953	0.05902	0.03723	0.00724	0.01194	0.01587
N1	0.03773	0.06108	0.06484	0.01688	0.02724	0.01924
N2	0.05606	0.06632	0.05478	0.00278	0.03392	0.02265
N3	0.05368	0.06639	0.04460	0.01382	0.00872	0.02012
N4	0.04698	0.06588	0.05977	0.00180	0.03218	0.01787
Te2	0.02675	0.05155	0.03741	0.00604	0.01210	0.01879
Te1	0.02999	0.04838	0.03645	0.01011	0.01218	0.01712
Te3	0.02732	0.04802	0.03899	0.00788	0.01411	0.01796
Te4	0.03674	0.04520	0.04539	0.01011	0.02278	0.01728

Te5	0.02782	0.04638	0.03518	0.00775	0.01428	0.01658
Ge4	0.02768	0.04613	0.03638	0.00820	0.01406	0.01595
Ge3	0.02663	0.04741	0.03436	0.00864	0.01266	0.01669
Ge2	0.03025	0.04652	0.03855	0.00835	0.01549	0.01664
Ge1	0.02941	0.04765	0.03538	0.00863	0.01361	0.01760
C5	0.04052	0.07675	0.05600	0.01257	0.03440	0.01743

6.10 Cl₃GeCH₂CH₂CONH(C₆H₄)OMe (**16**)

16 kristallisierte in Form weißer Rauten.

Summenformel	C ₁₀ H ₁₂ NO ₂ Cl ₃ Ge
Molare Masse [g/mol]	357.2
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>Pbca</i>
Zelldimensionen <i>a, b, c</i> [Å]	10.3730(0), 7.8390(0), 32.9630(0)
Winkel <i>α, β, γ</i> [°]	90, 90, 90
Volumen [Å³]	2680.35(0)
Formeleinheiten pro Elementarzelle	8
Röntgenographische Dichte [g/cm³]	1.77
Absorptionskoeffizient [cm⁻¹]	2.872
Messtemperatur [K]	100
Messbereich 2θ	2.29-59.53
R_{int}	0.1176
Anzahl der gemessenen Reflexe	19898
Anzahl der unabhängigen Reflexe	2808
Unabhängige Reflexe mit <i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)	2404
Anzahl der verfeinerten Parameter	205
Maximale Restelektronendichte [<i>e</i>/Å³]	0.56
<i>R</i>₁ für <i>I</i> > 2σ(<i>I</i>); <i>wR</i>₂ für alle Reflexe	0.0446, 0.0527
<i>GooF</i>	1.12

Atom	x/a	y/b	z/c	U_{eq/iso}
Ge1	0.07902	0.03644	0.31706	0.0309
Cl1	-0.02921	0.24896	0.29469	0.0295
Cl2	0.18636	0.11621	0.36933	0.0225
O1	-0.10206	0.03697	0.36656	0.0324
C4	-0.33437	-0.02110	0.40987	0.0587
O2	-0.49871	0.27861	0.49950	0.0309
N1	-0.28039	-0.12412	0.37805	0.0295
C9	-0.46301	0.02701	0.40785	0.0225
C1	0.01166	-0.19351	0.31637	0.0324
C2	-0.13205	-0.20738	0.32471	0.0587
C5	-0.25997	0.02890	0.44233	0.0309
C7	-0.43828	0.17820	0.47089	0.0295
C3	-0.17080	-0.08947	0.35896	0.0225
C8	-0.51522	0.12833	0.43842	0.0324
C10	-0.42191	0.32567	0.53404	0.0587
C6	-0.31070	0.13066	0.47291	0.0309
Cl3	0.23261	0.03023	0.27187	0.0295
H1A	0.05868	-0.25771	0.33638	0.0225
H8	-0.60305	0.15759	0.43954	0.0324

H1B	0.02733	-0.22827	0.29441	0.0587
H2A	-0.19426	-0.17351	0.30248	0.0302
H5	-0.17039	-0.00104	0.44231	0.0262
H9	-0.51938	-0.00786	0.38492	0.0527
HN1	-0.31554	-0.21407	0.37236	0.0269
H2B	-0.15152	-0.33084	0.33187	0.0309
H6	-0.25144	0.16241	0.49362	0.0295
H10A	-0.38352	0.22577	0.54646	0.0225
H10B	-0.35732	0.39882	0.52620	0.0324
H10C	-0.48106	0.38403	0.55404	0.0587

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Ge1	0.02981	0.02877	0.02617	-0.00095	-0.00030	-0.00236
Cl1	0.03790	0.03876	0.03816	0.00312	0.00317	0.00817
Cl2	0.03587	0.05454	0.03106	-0.00407	-0.00396	-0.00941
O1	0.03121	0.02773	0.03204	-0.00027	0.00235	-0.00049
C4	0.03636	0.02540	0.02371	0.00043	0.00428	0.00139
O2	0.03605	0.04675	0.03181	0.00698	0.00123	-0.00989
N1	0.03211	0.02327	0.02890	-0.00004	0.00245	-0.00322
C9	0.03232	0.03465	0.03123	-0.00320	0.00026	0.00124

C1	0.03386	0.03248	0.03062	0.00299	0.00665	-0.00092
C2	0.03223	0.02827	0.02905	-0.00143	0.00299	-0.00111
C5	0.03136	0.03054	0.03210	0.00186	0.00042	0.00344
C7	0.03428	0.02978	0.02982	0.00263	0.00310	0.00057
C3	0.03105	0.02505	0.02684	-0.00035	-0.00234	0.00033
C8	0.03231	0.03724	0.03321	0.00074	0.00081	-0.00243
C10	0.04480	0.03791	0.03313	0.00422	-0.00042	-0.00404
C6	0.03590	0.02817	0.02978	-0.00113	-0.00113	-0.00054
CL3	0.03566	0.03911	0.03697	-0.00538	0.00933	-0.00605

6.11[(R¹⁵Ge)₄Se₆] (18)

18 kristallisierte in Form gelber Rauten.

Summenformel	C ₂₈ H ₅₆ O ₁₀ N ₁₂ Ge ₄ Se ₆
Molare Masse [g/mol]	1495.61
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$
Zelldimensionen a, b, c [Å]	9.586(3), 10.958(4), 30.224(2)
Winkel α, β, γ [°]	94.99(1), 90.07(0), 115.77(1)
Volumen [Å³]	1216.2 (6)
Formeleinheiten pro Elementarzelle	4
Röntgenographische Dichte [g/cm³]	1.69
Absorptionskoeffizient [cm⁻¹]	5.978
Messtemperatur [K]	100
Messbereich 2θ	3.2-25.0
R_{int}	0.1286
Anzahl der gemessenen Reflexe	18797
Anzahl der unabhängigen Reflexe	16454
Unabhängige Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	1856
Anzahl der verfeinerten Parameter	541
Maximale Restelektronendichte [$e/\text{Å}^3$]	2.49
R_1 für $I > 2\sigma(I)$; wR_2 für alle Reflexe	0.082, 0.171
GooF	1.05

Atom	x/a	y/b	z/c	U _{eq/iso}
Ge5	0.89323	0.35887	0.71179	0.0573
Se2	0.89444	0.55736	0.21837	0.0588
Ge1	0.92852	0.35818	0.21181	0.0682
Ge7	1.06738	0.16173	0.76018	0.0208

Ge2	0.74584	0.53247	0.28188	0.0624
Ge3	0.55889	0.16167	0.25996	0.0223
Se1	0.49832	0.34963	0.27108	0.0692
Se9	0.92043	0.15772	0.69853	0.0564
Se11	1.12800	0.55762	0.71839	0.0692
Se12	0.72892	0.34903	0.77089	0.1418
Se4	0.70158	0.15957	0.19872	0.0644
Se10	1.31346	0.35000	0.77099	0.0573
Se3	0.89180	0.54156	0.34490	0.0588
Ge8	1.25302	0.53314	0.78155	0.0682
Se6	1.08134	0.34824	0.27095	0.0208
Se8	1.11468	0.54287	0.84526	0.0624
Ge6	0.88244	0.33888	0.82950	0.0223
Ge4	0.91982	0.34031	0.32981	0.0692
Se5	0.68507	0.13970	0.32438	0.0564
Se7	0.91979	0.13981	0.82433	0.0692
O021	1.35132	0.41223	0.65008	0.1418
O022	0.30162	0.37858	0.92909	0.0644
O023	0.54583	0.34613	0.46099	0.0402
O024	0.30048	0.03753	0.17499	0.0952

O026	1.23346	0.34794	0.58001	0.0624
O027	1.19651	0.02936	0.67577	0.0223
O029	0.34973	0.00085	0.25858	0.0692
O031	0.99195	0.01800	0.55732	0.0564
O032	0.53142	0.41787	0.14760	0.0692
O033	0.55186	0.53476	0.37745	0.1418
O034	0.79293	0.51296	0.52786	0.0644
O035	1.10835	0.00793	0.75834	0.0402
O037	0.37710	0.99924	0.40800	0.0952
O039	0.94985	0.73989	0.55207	0.0754
O040	0.87181	0.47914	0.56124	0.0599
C041	0.39147	0.50736	0.91959	0.0143
C042	1.42651	0.82994	0.80185	0.1010
C043	0.81251	0.37340	0.57423	0.0596
C044	0.97413	0.06216	0.51838	0.0587
C045	0.97495	0.18286	0.52155	0.0598
C046	0.55441	0.65989	0.31675	0.0427
C047	0.38248	0.16529	0.15516	0.1062
C048	1.44678	0.70023	0.79166	0.0503
C049	0.76018	0.34005	0.88244	0.0821

C050	1.21885	0.17033	0.62173	0.0540
C051	0.93491	0.33953	0.42213	0.0474
C052	0.75285	0.67425	0.49298	0.0818
C053	0.24907	0.34875	0.96347	0.0113
C054	1.55308	0.67022	0.81635	0.0481
C055	0.71117	0.71280	0.28947	0.0688
C056	1.25141	0.15732	0.66557	0.0384
C057	1.04440	0.33417	0.38156	0.0508
C060	0.86018	0.82516	0.30240	0.0687
C061	1.09126	0.48779	0.06101	0.0615
C062	0.44968	0.54654	0.87385	0.0316
C064	0.37284	-0.12324	0.24232	0.0720
C065	1.05038	0.37217	0.15392	0.0670
C066	0.27963	-0.00949	0.30345	0.0635
C067	0.62151	0.68913	0.23866	0.0649
C071	0.29713	0.27795	0.88434	0.1106
C072	0.95384	0.19398	0.47718	0.0621
C073	1.03150	0.18206	0.37604	0.0847
C074	1.14798	0.45275	0.49230	0.1397
C075	1.28834	0.33302	0.61673	0.0705

C076	0.78104	0.36746	0.65546	0.0777
C077	0.50161	0.70776	0.62950	0.0934
C078	0.22829	0.00123	0.21413	0.0664
C079	0.69693	0.43376	0.88271	0.0625
C080	0.26415	-0.08989	0.14265	0.0389
C081	0.88530	0.32579	0.92950	0.2010
C082	0.54674	0.39282	0.42624	0.0486
C083	0.97540	-0.12937	0.74276	0.0964
C084	0.80523	-0.04414	0.50110	0.0662
C085	0.94414	0.34769	0.11768	0.0362
C086	1.20125	0.43235	0.38069	0.0821
C087	0.55470	0.04821	0.02587	0.0541
C088	0.68689	0.78974	0.39819	0.0650
C090	0.68075	0.24505	0.54422	0.0881
C091	0.38358	0.73283	0.58734	0.1564
C093	0.58218	0.49935	0.41745	0.0467
C094	1.08904	-0.07050	0.64304	0.0876
C095	1.53774	0.70993	0.74340	0.1456
C096	1.03827	0.24241	0.04811	0.0507
C098	1.08071	0.21852	0.15187	0.0826

C099	0.67786	0.72225	0.06578	0.2157
C101	0.61210	0.80682	0.62827	0.1365
C102	0.86970	0.65427	0.51927	0.1082
C104	1.02164	0.36525	0.07463	0.0284
C106	1.21539	-0.00816	0.71578	0.0726
C107	0.74222	0.48837	0.66197	0.0643
C108	1.13947	-0.04062	0.80014	0.1026
C109	0.81673	0.71797	0.10204	0.1174
C111	0.19007	0.95356	0.44142	0.1696
C113	0.60838	0.22835	0.65701	0.0845
C114	0.60981	0.20674	0.87999	0.0939
C115	1.19122	0.51498	0.16411	0.0572
C116	0.85955	0.34077	0.61743	0.1100
C117	0.84930	0.82420	0.08408	0.1746
C118	0.71299	0.70358	0.13362	0.0510
C119	1.02944	0.33303	0.46535	0.0898
C123	0.30915	0.97041	0.48202	0.1334
C125	1.47601	0.91226	0.72845	1.9730
C126	0.45327	0.83771	0.58272	0.1770
C128	0.61303	0.79451	0.09120	0.1953

C131	0.60093	0.85106	0.59323	0.2065
C136	0.75279	0.88102	0.10588	0.1539
C139	0.63474	0.77104	0.13278	0.1118
C140	0.42478	0.26071	0.39363	0.1498
C147	1.45304	0.98843	0.83757	0.1677
C152	0.48612	0.97005	0.43033	0.2384

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Ge5	0.05867	0.05567	0.04223	0.01988	0.00567	0.01122
Se2	0.07742	0.05903	0.06607	0.03057	0.01352	0.02104
Ge1	0.06261	0.06384	0.04619	0.02829	0.00201	0.00491
Ge7	0.06778	0.06890	0.04674	0.04229	0.00401	0.00657
Ge2	0.06114	0.06662	0.04827	0.02033	0.00955	0.01234
Ge3	0.06781	0.06505	0.03836	0.02822	0.00367	0.00539
Se1	0.06958	0.06965	0.05718	0.03048	0.00406	0.00570
Se9	0.08062	0.06648	0.06512	0.03721	-0.00469	0.00301
Se11	0.06926	0.05569	0.07607	0.01472	0.00270	0.01935
Se12	0.06216	0.07922	0.05473	0.03162	0.00937	0.00727
Se4	0.06365	0.06553	0.07092	0.02952	0.00826	0.00741
Se10	0.05647	0.07929	0.05251	0.03725	0.00499	0.00665

Se3	0.07890	0.07562	0.05181	0.04341	-0.00442	0.00402
Ge8	0.06077	0.06863	0.05290	0.03431	0.00824	0.00648
Se6	0.06354	0.09088	0.06634	0.04905	0.00948	0.02203
Se8	0.07784	0.07490	0.04739	0.02547	0.02089	0.00076
Ge6	0.05891	0.06160	0.05726	0.02919	0.01398	0.01740
Ge4	0.06122	0.06512	0.05832	0.03768	0.00696	0.01148
Se5	0.06999	0.08424	0.05069	0.04034	0.00566	0.01642
Se7	0.07231	0.08168	0.05863	0.04526	0.01812	0.01368

6.12 [Na₂(thf)[(R¹Ge)₂Se₄] (19)

19 kristallisierte in Form blassgelber Rauten.

Summenformel	C ₁₂ H ₂₆ O ₂ Ge ₂ Se ₄ Na ₂ ·THF
Molare Masse [g/mol]	777.5
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	<i>P</i> $\bar{1}$
Zelldimensionen <i>a, b, c</i> [Å]	10.6317(5), 10.9723(5), 11.8824(6)
Winkel <i>α, β, γ</i> [°]	75.054(4), 10.9723(5), 11.8824(6)
Volumen [Å³]	1272.92(22)
Formeleinheiten pro Elementarzelle	2
Röntgenographische Dichte [g/cm³]	2.03
Absorptionskoeffizient [cm⁻¹]	8.128
Messtemperatur [K]	100
Messbereich 2θ	3.2-25.0
R_{int}	0.0714
Anzahl der gemessenen Reflexe	14962
Anzahl der unabhängigen Reflexe	6761
Unabhängige Reflexe mit <i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)	6761
Anzahl der verfeinerten Parameter	250
Maximale Restelektronendichte [<i>e</i>/Å³]	0.89
<i>R</i>₁ für <i>I</i> > 2σ(<i>I</i>); <i>wR</i>₂ für alle Reflexe	0.042, 0.072
<i>Goof</i>	0.96

Atom	x/a	y/b	z/c	U _{eq/iso}
Se1	0.31358(5)	0.14266(5)	0.37951(4)	0.0573
Se2	0.65653(5)	0.13382(5)	0.23222(4)	0.0588
Ge3	0.44225(5)	0.25927(5)	0.23892(4)	0.0682
Se4	0.38340(5)	-0.09583(5)	0.16805(4)	0.0208

Ge5	0.25625(5)	0.10100(5)	0.20477(4)	0.0624
Se6	0.30907(5)	0.28700(5)	0.07739(4)	0.0223
Na1	0.5472(2)	-0.0903(2)	0.36510(18)	0.0692
Na2	0.6534(2)	-0.0491(2)	0.08528(18)	0.0564
O1	0.5203(4)	-0.2739(4)	0.5015(3)	0.0692
O2	0.8763(4)	-0.1653(4)	0.0460(3)	0.1418
O3	0.7388(4)	-0.2114(4)	0.2838(3)	0.0644
C6	0.9851(5)	-0.0778(6)	-0.1264(4)	0.0402
H6A	1.07510	-0.07420	-0.14440	0.0952
H6B	0.92970	0.01050	-0.12450	0.0190
C9	0.9804(5)	-0.1701(6)	-0.0071(4)	0.0644
C13	1.1084(6)	-0.2668(7)	0.0408(5)	0.0402
H13A	1.16080	-0.22100	0.06470	0.0450
H13B	1.15600	-0.30980	-0.01820	0.0450
H13C	1.09040	-0.33160	0.10660	0.0450
C5	0.4596(5)	-0.4269(5)	0.6636(4)	0.0644
H5A	0.47510	-0.51180	0.64560	0.0202
H5B	0.37920	-0.41170	0.71120	0.0200
C0AA	0.4353(5)	-0.3220(6)	0.5508(4)	0.0644
C10	0.2994(6)	-0.2798(7)	0.5028(5)	0.0402

H10A	0.23960	-0.22100	0.54500	0.0410
H10B	0.27010	-0.35600	0.51050	0.0410
H10C	0.30150	-0.23530	0.42190	0.0410
C2	0.0622(5)	0.1227(5)	0.2234(4)	0.0644
C1AA	-0.0128(5)	0.2636(6)	0.2272(5)	0.0402
H1AA	0.00350	0.32250	0.15600	0.0320
H1AB	0.01630	0.28470	0.29170	0.0320
H1AC	-0.10590	0.27300	0.23620	0.0320
C7	0.0421(6)	0.0279(7)	0.3400(5)	0.0644
H7A	0.07600	0.04890	0.40220	0.0302
H7B	0.08830	-0.06140	0.33660	0.0360
H7C	-0.05060	0.03730	0.35380	0.0360
C3	0.8603(5)	-0.2061(6)	0.3256(5)	0.0644
H3A	0.84080	-0.14410	0.37490	0.0232
H3B	0.91620	-0.17830	0.26060	0.0230
C4AA	0.9280(6)	-0.3431(6)	0.3937(5)	0.0412
H4AA	0.89310	-0.35930	0.47300	0.0340
H4AB	1.02280	-0.35900	0.39510	0.0340
C2AA	0.7545(7)	-0.3487(6)	0.2863(6)	0.0644
H2AA	0.74040	-0.35700	0.20950	0.0402

H2AB	0.69070	-0.38070	0.34050	0.0360
C3AA	0.8937(7)	-0.4275(6)	0.3244(6)	0.0644
H3AA	0.95350	-0.43730	0.25790	0.0402
H3AB	0.89660	-0.51420	0.37280	0.0390
C1	0.4254(5)	0.4366(5)	0.2629(4)	0.0644
C6AA	0.2880(5)	0.4954(6)	0.3152(5)	0.0402
H6AA	0.28030	0.44430	0.39300	0.0300
H6AB	0.22060	0.49360	0.26810	0.0300
H6AC	0.27760	0.58500	0.31700	0.0644
C5AA	0.4405(6)	0.5254(6)	0.1420(5)	0.0402
H5AA	0.37340	0.52880	0.09200	0.0320
H5AB	0.52630	0.48990	0.10920	0.0320

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Se1	0.0156(2)	0.0190(3)	0.0120(2)	-0.0089(2)	0.00076(17)	-0.00453(18)
Se2	0.0130(2)	0.0176(3)	0.0193(2)	-0.00555(19)	0.00087(18)	-0.00588(19)
Ge3	0.0133(2)	0.0145(3)	0.0129(2)	-0.0061(2)	-0.00009(18)	-0.00398(19)
Se4	0.0162(2)	0.0167(3)	0.0159(2)	-0.0057(2)	-0.00017(18)	-0.00606(19)
Ge5	0.0127(2)	0.0164(3)	0.0125(2)	-0.0065(2)	0.00038(18)	-0.00495(19)
Se6	0.0187(3)	0.0195(3)	0.0123(2)	-0.0094(2)	-0.00180(18)	-0.00190(19)

Na1	0.0188(10)	0.0188(11)	0.0168(10)	-0.0070(9)	0.0010(8)	-0.0028(8)
Na2	0.0208(11)	0.0288(13)	0.016(1)	-0.0103(9)	0.0021(8)	-0.0065(9)
O1	0.025(2)	0.027(2)	0.0175(18)	-0.0130(18)	-0.0019(15)	-0.0026(16)
O2	0.0189(19)	0.034(2)	0.0197(19)	-0.0098(18)	0.0007(15)	-0.0087(17)
O3	0.0190(19)	0.019(2)	0.0218(19)	-0.0065(16)	-0.0020(15)	-0.0029(15)
C6	0.013(2)	0.020(3)	0.016(2)	-0.006(2)	-0.0035(18)	-0.0025(19)
C9	0.019(3)	0.024(3)	0.016(2)	-0.007(2)	-0.0012(19)	-0.008(2)
C13	0.022(3)	0.032(4)	0.027(3)	0.000(3)	-0.003(2)	0.000(3)
C5	0.021(3)	0.016(3)	0.018(2)	-0.010(2)	0.0002(19)	-0.007(2)
C0AA	0.018(2)	0.022(3)	0.017(2)	-0.007(2)	-0.0009(19)	-0.009(2)
C10	0.024(3)	0.036(4)	0.022(3)	-0.012(3)	-0.006(2)	-0.003(2)
C2	0.013(2)	0.020(3)	0.015(2)	-0.008(2)	0.0012(17)	-0.0036(19)
C1AA	0.014(2)	0.028(3)	0.025(3)	-0.006(2)	0.002(2)	-0.015(2)
C7	0.017(3)	0.039(4)	0.019(3)	-0.014(2)	0.003(2)	-0.005(2)
C3	0.022(3)	0.021(3)	0.016(2)	-0.008(2)	-0.002(2)	-0.003(2)
C4AA	0.025(3)	0.027(3)	0.026(3)	-0.001(3)	0.000(2)	-0.004(2)
C2AA	0.036(3)	0.023(3)	0.038(3)	-0.015(3)	-0.001(3)	-0.011(3)
C3AA	0.035(4)	0.021(3)	0.040(4)	-0.009(3)	0.007(3)	-0.008(3)
C1	0.018(2)	0.013(2)	0.015(2)	-0.008(2)	0.0006(18)	-0.0039(18)
C6AA	0.017(3)	0.017(3)	0.024(3)	-0.002(2)	0.003(2)	-0.007(2)

C5AA 0.027(3) 0.018(3) 0.020(3) -0.011(2) 0.000(2) 0.001(2)

6.13[Na(thf)₃[R^IGe^{IV})₂(R^IGe^{III})Ge^{III}Se₆)] (20)

20 kristallisierte in Form gelber Quader.

Summenformel	(C ₁₈ H ₃₃ Ge ₄ O ₃ Se ₆)·(Na)·3(C ₄ H ₈ O)
Molare Masse [g/mol]	1300.87
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	<i>Pc</i>
Zelldimensionen <i>a, b, c</i> [Å]	20.160(4), 9.852(3), 24.070(5)
Winkel <i>α, β, γ</i> [°]	90, 111.25(3), 90
Volumen [Å³]	4455.6(19)
Formeleinheiten pro Elementarzelle	4
Röntgenographische Dichte [g/cm³]	1.939
Absorptionskoeffizient [cm⁻¹]	2.244
Messtemperatur [K]	100
Messbereich 2θ	3.2-23.5
R_{int}	0.068
Anzahl der gemessenen Reflexe	30751
Anzahl der unabhängigen Reflexe	15066
Unabhängige Reflexe mit <i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)	15066
Anzahl der verfeinerten Parameter	893
Maximale Restelektronendichte [<i>e</i>/Å³]	1.95
<i>R</i>₁ für <i>I</i> > 2σ(<i>I</i>); <i>wR</i>₂ für alle Reflexe	0.044, 0.127
<i>GooF</i>	1.00

Atom	x/a	y/b	z/c	U_{eq/iso}
Ge1	0.61412(6)	0.85336(11)	0.86768(4)	-0.0065(9)
Ge2	0.59999(6)	0.65941(10)	0.92826(4)	-0.0026(16)
Ge3	0.77741(6)	0.72498(11)	0.96813(5)	-0.0087(17)
Ge4	0.66096(6)	0.94305(11)	1.01702(4)	-0.0029(15)
Ge5	0.24930(6)	0.34159(10)	0.75581(4)	-0.0025(19)
Ge6	0.27104(5)	0.14999(10)	0.82772(4)	-0.008(2)
Ge7	0.09217(5)	0.19331(11)	0.76144(4)	0.000(3)
Ge8	0.20748(6)	0.43021(11)	0.87873(4)	-0.007(2)
Se1	0.73514(5)	0.82282(11)	0.87289(4)	-0.009(2)
Se2	0.61742(6)	1.05312(10)	0.92508(4)	-0.003(2)
Se3	0.70726(6)	0.53389(11)	0.96805(4)	-0.0036(19)
Se4	0.58445(5)	0.75968(11)	1.01330(4)	-0.015(2)
Se5	0.78174(5)	0.87695(11)	1.04531(4)	-0.005(2)
Se6	0.54026(6)	0.89245(11)	0.77345(4)	-0.0065(9)
Se7	0.24332(6)	0.54312(10)	0.80919(5)	-0.0026(16)
Se8	0.12833(5)	0.29733(10)	0.68947(4)	-0.0087(17)
Se9	0.28849(6)	0.25387(11)	0.92203(4)	-0.0029(15)
Se10	0.16856(5)	0.0101(1)	0.80454(4)	-0.0025(19)
Se11	0.08947(5)	0.34665(11)	0.83621(4)	-0.008(2)

Se12	0.32160(6)	0.38747(11)	0.70566(5)	0.000(3)
Na1	0.2447(2)	0.1642(4)	0.62394(18)	-0.007(2)
Na2	0.6208(2)	0.6725(4)	0.73864(18)	-0.009(2)
O1	0.5957(4)	0.5530(7)	0.8142(3)	-0.003(2)
C1	0.5198(6)	0.5251(12)	0.8959(5)	-0.0036(19)
C2	0.5416(7)	0.4105(11)	0.8641(5)	-0.015(2)
H2A	0.57730	0.35510	0.89490	-0.005(2)
H2B	0.49920	0.35230	0.84570	-0.0065(9)
C3	0.5711(6)	0.4404(12)	0.8174(4)	-0.0026(16)
C4	0.5696(9)	0.3277(12)	0.7745(6)	-0.0087(17)
H4A	0.58990	0.36060	0.74560	-0.0029(15)
H4B	0.52030	0.29870	0.75340	-0.0025(19)
H4C	0.59770	0.25070	0.79660	-0.008(2)
C5	0.5014(6)	0.4705(11)	0.9481(5)	0.000(3)
H5A	0.46240	0.40470	0.93330	-0.007(2)
H5B	0.48670	0.54580	0.96770	-0.009(2)
H5C	0.54330	0.42600	0.97690	-0.003(2)
C6	0.4553(6)	0.6048(13)	0.8519(5)	-0.0036(19)
H6A	0.41480	0.54310	0.83500	-0.015(2)
H6B	0.46840	0.64310	0.81970	-0.005(2)

H6C	0.44210	0.67840	0.87330	-0.0065(9)
O2	1.0044(5)	0.5315(14)	0.9786(5)	-0.0026(16)
C7	0.8776(7)	0.6691(12)	0.9861(5)	-0.0087(17)
C8	0.8784(6)	0.5787(13)	0.9340(5)	-0.0029(15)
H8A	0.84840	0.49810	0.93220	-0.0025(19)
H8B	0.85580	0.62990	0.89640	-0.008(2)
C9	0.9504(7)	0.5303(13)	0.9363(7)	0.000(3)
C10	0.9573(8)	0.486(2)	0.8747(8)	-0.007(2)
H10A	1.00630	0.45710	0.88200	-0.009(2)
H10B	0.94530	0.56330	0.84710	-0.003(2)
H10C	0.92460	0.41080	0.85720	-0.0036(19)
C11	0.9220(7)	0.7956(13)	0.9922(6)	-0.0065(9)
H11A	0.97180	0.77010	1.00120	-0.0026(16)
H11B	0.91850	0.85190	1.02460	-0.0087(17)
H11C	0.90460	0.84700	0.95480	-0.0029(15)
C12	0.9013(6)	0.5914(14)	1.0457(5)	-0.0025(19)
H12A	0.95080	0.56190	1.05630	-0.008(2)
H12B	0.87080	0.51190	1.04170	0.000(3)
H12C	0.89750	0.65110	1.07700	-0.007(2)
O3	0.6766(5)	1.1630(9)	1.2013(4)	-0.009(2)

C13	0.6603(7)	1.0664(11)	1.0813(5)	-0.003(2)
C14	0.6833(6)	0.9809(12)	1.1377(5)	-0.0036(19)
H14A	0.65010	0.90310	1.13010	-0.015(2)
H14B	0.73080	0.94320	1.14340	-0.0065(9)
C15	0.6876(6)	1.0433(13)	1.1957(6)	-0.0026(16)
C16	0.7063(7)	0.9495(13)	1.2473(5)	-0.0087(17)
H16A	0.70820	1.00000	1.28290	-0.0029(15)
H16B	0.75280	0.90830	1.25400	-0.0025(19)
H16C	0.67010	0.87810	1.23900	-0.008(2)
C17	0.7149(8)	1.1829(11)	1.0875(6)	0.000(3)
H17A	0.71510	1.24470	1.11940	-0.007(2)
H17B	0.70150	1.23310	1.04980	-0.009(2)
H17C	0.76260	1.14420	1.09710	-0.003(2)
C18	0.5831(8)	1.1218(13)	1.0655(5)	-0.0036(19)
H18A	0.58180	1.18320	1.09710	-0.015(2)
H18B	0.55050	1.04580	1.06200	-0.005(2)
H18C	0.56860	1.17110	1.02760	-0.0065(9)
O4	0.2749(4)	0.0449(8)	0.7153(3)	-0.0026(16)
C19	0.3544(6)	0.027(1)	0.8423(4)	-0.0087(17)
C20	0.3359(6)	-0.0936(11)	0.8004(5)	-0.0029(15)

H20A	0.30460	-0.15470	0.81260	-0.0025(19)
H20B	0.38040	-0.14400	0.80610	-0.008(2)
C21	0.2994(6)	-0.0642(12)	0.7340(5)	0.000(3)
C22	0.2931(9)	-0.1843(16)	0.6934(6)	-0.007(2)
H22A	0.27010	-0.15570	0.65180	-0.009(2)
H22B	0.26450	-0.25530	0.70250	-0.003(2)
H22C	0.34070	-0.21980	0.69960	-0.0036(19)
C23	0.4129(6)	0.1176(12)	0.8357(6)	-0.015(2)
H23A	0.45570	0.06330	0.84210	-0.005(2)
H23B	0.42380	0.19070	0.86530	-0.0065(9)
H23C	0.39640	0.15670	0.79560	-0.0026(16)
C24	0.3789(7)	-0.0267(13)	0.9070(5)	-0.0087(17)
H24A	0.41990	-0.08700	0.91450	-0.0029(15)
H24B	0.33980	-0.07700	0.91260	-0.0025(19)
H24C	0.39240	0.04990	0.93480	-0.008(2)
O5	-0.1438(4)	-0.0072(10)	0.7117(4)	0.000(3)
C25	-0.0083(7)	0.1263(11)	0.7252(5)	-0.007(2)
C26	-0.0197(6)	0.0292(12)	0.7710(5)	-0.009(2)
H26A	0.01620	-0.04400	0.77920	-0.003(2)
H26B	-0.00970	0.08010	0.80870	-0.0036(19)

C27	-0.0921(7)	-0.0365(12)	0.7551(6)	-0.015(2)
C28	-0.0960(7)	-0.1437(13)	0.7986(6)	-0.005(2)
H28A	-0.14420	-0.18140	0.78530	-0.003(2)
H28B	-0.08420	-0.10320	0.83810	-0.0065(9)
H28C	-0.06190	-0.21630	0.80050	-0.0026(16)
C29	-0.0570(6)	0.2515(13)	0.7143(6)	-0.0087(17)
H29A	-0.10690	0.22280	0.69670	-0.0029(15)
H29B	-0.04620	0.31370	0.68690	-0.0025(19)
H29C	-0.04900	0.29770	0.75220	-0.008(2)
C30	-0.0162(6)	0.0553(12)	0.6667(5)	0.000(3)
H30A	-0.06490	0.02120	0.64800	-0.007(2)
H30B	0.01730	-0.02080	0.67480	-0.009(2)
H30C	-0.00600	0.11990	0.63990	-0.003(2)
O6	0.1900(5)	0.6750(9)	1.0488(4)	-0.0036(19)
C31	0.2065(7)	0.5592(11)	0.9406(5)	-0.015(2)
C32	0.1820(6)	0.4789(14)	0.9848(5)	-0.0065(9)
H32A	0.13390	0.44250	0.96250	-0.0026(16)
H32B	0.21420	0.40020	0.99910	-0.0087(17)
C33	0.1792(6)	0.5545(11)	1.0391(5)	-0.0029(15)
C34	0.1580(7)	0.4666(14)	1.0814(5)	-0.0025(19)

H34A	0.15760	0.52130	1.11530	-0.008(2)
H34B	0.19230	0.39220	1.09580	0.000(3)
H34C	0.11040	0.42900	1.06050	-0.007(2)
C35	0.2839(7)	0.6163(14)	0.9708(6)	-0.009(2)
H35A	0.28520	0.68100	1.00210	-0.003(2)
H35B	0.29820	0.66220	0.94080	-0.0036(19)
H35C	0.31680	0.54130	0.98840	-0.015(2)
C36	0.1535(8)	0.6737(13)	0.9112(6)	-0.005(2)
H36A	0.15220	0.73820	0.94180	-0.003(2)
H36B	0.10600	0.63510	0.89120	-0.004(2)
H36C	0.16860	0.72080	0.88190	-0.0065(9)
O1T	0.3440(5)	0.0801(11)	0.6053(4)	-0.0026(16)
C1T	0.3585(7)	0.0540(15)	0.5526(5)	-0.0087(17)
H1TA	0.31880	0.08480	0.51660	-0.0029(15)
H1TB	0.36710	-0.04390	0.54860	-0.0025(19)
C2T	0.4259(8)	0.137(2)	0.5622(6)	-0.008(2)
H2TA	0.45380	0.09910	0.53950	0.000(3)
H2TB	0.41430	0.23320	0.55050	-0.007(2)
C3T	0.4656(12)	0.124(3)	0.6291(8)	-0.009(2)
H3TA	0.50450	0.05640	0.63750	-0.003(2)

H3TB	0.48650	0.21210	0.64630	-0.0036(19)
C4T	0.4148(9)	0.080(3)	0.6542(7)	-0.015(2)
H4TA	0.41480	0.14280	0.68640	-0.005(2)
H4TB	0.42670	-0.01210	0.67120	-0.003(2)
O2T	0.1724(5)	-0.0003(9)	0.5615(4)	-0.004(2)
C5T	0.1744(12)	-0.027(3)	0.5047(8)	-0.0065(9)
H5T1	0.21800	-0.07730	0.50770	-0.0026(16)
H5T2	0.17260	0.05880	0.48250	-0.0087(17)
C6T	0.1045(15)	-0.117(3)	0.4734(12)	-0.0029(15)
H6T1	0.08000	-0.08970	0.43120	-0.0025(19)
H6T2	0.11630	-0.21440	0.47520	-0.008(2)
C7T	0.0619(13)	-0.086(3)	0.5085(12)	0.000(3)
H7T1	0.06600	-0.15930	0.53760	-0.007(2)
H7T2	0.01130	-0.07610	0.48250	-0.009(2)
C8T	0.0899(12)	0.046(3)	0.5404(13)	-0.003(2)
H8T1	0.07400	0.06220	0.57420	-0.0036(19)
H8T2	0.07880	0.12490	0.51330	-0.015(2)
CT5	0.1759(15)	-0.077(4)	0.5141(11)	-0.005(2)
HT5A	0.17880	-0.17580	0.52310	-0.003(2)
HT5B	0.21680	-0.05050	0.50300	-0.004(2)

CT6	0.0990(15)	-0.036(3)	0.4618(11)	-0.0065(9)
HT6A	0.10870	0.02270	0.43230	-0.0026(16)
HT6B	0.07630	-0.12030	0.44080	-0.0087(17)
CT7	0.0609(14)	0.016(3)	0.4776(11)	-0.0029(15)
HT7A	0.01200	-0.01850	0.45690	-0.0025(19)
HT7B	0.06140	0.11510	0.47110	-0.008(2)
CT8	0.0918(12)	-0.023(3)	0.5561(11)	0.000(3)
HT8A	0.07550	0.04260	0.57960	-0.007(2)
HT8B	0.08150	-0.11730	0.56470	-0.009(2)
O3T	0.6951(5)	0.5125(10)	0.7189(5)	-0.003(2)
C9T	0.6908(8)	0.4504(15)	0.6649(7)	-0.0036(19)
H9TA	0.66730	0.51300	0.63130	-0.015(2)
H9TB	0.66140	0.36720	0.65870	-0.005(2)
C10T	0.7621(8)	0.415(2)	0.6657(7)	-0.003(2)
H10D	0.76550	0.42640	0.62600	-0.004(2)
H10E	0.77550	0.32120	0.67990	0.0700
C11T	0.8075(9)	0.5193(16)	0.7101(7)	-0.0065(9)
H11D	0.80760	0.60800	0.69080	-0.0026(16)
H11E	0.85700	0.48730	0.73000	-0.0087(17)
C12T	0.7680(8)	0.5267(19)	0.7534(7)	-0.0029(15)

H12D	0.78380	0.45280	0.78320	-0.0025(19)
H12E	0.77700	0.61480	0.77460	-0.008(2)
O4T	0.5203(5)	0.5842(10)	0.6615(3)	0.000(3)
C13T	0.5065(7)	0.5547(13)	0.6003(5)	-0.007(2)
H13A	0.49890	0.45630	0.59230	-0.009(2)
H13B	0.54620	0.58550	0.58840	-0.003(2)
C14T	0.4391(7)	0.6345(18)	0.5679(6)	-0.0036(19)
H14C	0.45030	0.73000	0.56200	-0.015(2)
H14D	0.41220	0.59350	0.52860	-0.005(2)
C15T	0.3975(7)	0.6261(19)	0.6084(6)	-0.003(2)
H15A	0.36410	0.54830	0.59750	-0.004(2)
H15B	0.37000	0.71050	0.60630	-0.0065(9)
C16T	0.4528(9)	0.607(4)	0.6699(7)	-0.0026(16)
H16D	0.45580	0.68910	0.69450	-0.0087(17)
H16E	0.44070	0.52840	0.68990	-0.0029(15)
CT16	0.4504(9)	0.568(4)	0.6661(8)	-0.0025(19)
HT1A	0.44810	0.61870	0.70100	-0.008(2)
HT1B	0.44020	0.47130	0.67040	0.000(3)
O5T	0.7682(7)	0.2480(18)	0.8868(8)	-0.007(2)
C17T	0.8201(5)	0.2382(11)	0.8638(5)	-0.009(2)

H17D	0.83900	0.32980	0.86130	-0.003(2)
H17E	0.79990	0.20070	0.82290	-0.0036(19)
C18T	0.8772(10)	0.1525(15)	0.8997(8)	-0.015(2)
H18D	0.92200	0.17500	0.89370	-0.005(2)
H18E	0.86580	0.05570	0.88960	-0.003(2)
C19T	0.8836(8)	0.1812(15)	0.9626(7)	-0.004(2)
H19A	0.91360	0.26180	0.97880	0.0620
H19B	0.90320	0.10230	0.98890	0.0620
C20T	0.8031(9)	0.2083(17)	0.9543(7)	-0.0065(9)
H20C	0.78070	0.12590	0.96320	-0.0026(16)
H20D	0.79910	0.28330	0.98030	-0.0087(17)
O6T	0.9517(11)	0.692(2)	0.6514(8)	-0.0029(15)
C21T	1.0095(8)	0.7036(16)	0.6270(6)	-0.0025(19)
H21A	1.00430	0.78840	0.60370	-0.008(2)
H21B	1.00850	0.62550	0.60080	0.000(3)
C22T	1.0780(8)	0.7050(14)	0.6808(6)	-0.007(2)
H22D	1.10170	0.79460	0.68600	-0.009(2)
H22E	1.11140	0.63400	0.67780	-0.003(2)
C23T	1.0516(10)	0.6752(15)	0.7311(6)	-0.0036(19)
H23D	1.05290	0.57640	0.73900	-0.015(2)

H23E	1.08160	0.72200	0.76810	-0.005(2)
C24T	0.9806(5)	0.724(1)	0.7119(4)	-0.003(2)
H24D	0.95380	0.67890	0.73400	-0.004(2)
H24E	0.97990	0.82330	0.71800	0.0230

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Ge1	0.01678	0.02058	0.01517	0.00176	0.00345	0.00124
Ge2	0.01766	0.01864	0.01681	0.00058	0.00560	0.00003
Ge3	0.01640	0.02449	0.01724	0.00540	0.00406	0.00138
Ge4	0.01907	0.02176	0.01532	0.00333	0.00427	-0.00100
Ge5	0.01765	0.01803	0.01736	-0.00126	0.00642	0.00096
Ge6	0.01463	0.01704	0.01645	-0.00084	0.00388	0.00072
Ge7	0.01377	0.02048	0.01640	-0.00059	0.00305	-0.00020
Ge8	0.01882	0.02034	0.01805	-0.00228	0.00573	-0.00433
Se1	0.01824	0.02516	0.01910	0.00190	0.00631	0.00293
Se2	0.02292	0.01989	0.01913	0.00281	0.00362	0.00151
Se3	0.02174	0.02156	0.02349	0.00551	0.00671	0.00436
Se4	0.02216	0.02445	0.01978	-0.00085	0.00974	-0.00266
Se5	0.01929	0.02806	0.01786	0.00477	0.00218	-0.00261

Se6	0.02330	0.02921	0.01501	0.00633	0.00222	0.00214
Se7	0.02621	0.01869	0.02710	-0.00301	0.01229	-0.00093
Se8	0.01829	0.02396	0.01733	-0.00081	0.00451	0.00199
Se9	0.02179	0.02515	0.01649	-0.00037	0.00418	-0.00210
Se10	0.01641	0.01886	0.02149	-0.00233	0.00437	0.00129
Se11	0.01726	0.02555	0.02423	-0.00251	0.00787	-0.00643
Se12	0.02434	0.02682	0.02380	-0.00543	0.01224	-0.00039
Na1	0.02973	0.02396	0.01834	0.00283	0.00512	0.00054
Na2	0.02208	0.02685	0.02261	0.00191	0.00855	0.00174
O1	0.03363	0.02191	0.02259	0.00434	0.01071	0.00104
C1	0.02792	0.03526	0.02627	-0.00572	0.01133	-0.00247
C2	0.04109	0.02222	0.02436	-0.01475	0.00066	-0.00810
C3	0.01679	0.03683	0.01615	0.00056	0.00211	-0.00900
C4	0.06965	0.01836	0.04307	-0.00977	0.03069	-0.00649
C5	0.02441	0.01936	0.03441	-0.01019	0.01697	0.00095
C6	0.02089	0.03839	0.03512	-0.00609	0.00408	-0.01255
O2	0.01200	0.11095	0.05801	0.02114	-0.00401	-0.01584
C7	0.02908	0.03118	0.03278	0.00160	0.01418	0.00080
C8	0.01116	0.04916	0.02920	0.00247	0.00916	0.00035
C9	0.03216	0.03179	0.06462	-0.00392	0.02943	-0.00168

C10	0.05382	0.09879	0.05984	0.01158	0.00719	-0.03455
C11	0.02185	0.03853	0.05402	0.00076	0.01481	0.00082
C12	0.01455	0.05083	0.02373	0.00434	0.00056	0.00309
O3	0.03578	0.03461	0.03155	-0.00213	0.01761	-0.01175
C13	0.05252	0.01492	0.02623	0.00601	0.01349	-0.00350
C14	0.01315	0.03185	0.02630	0.01000	0.00121	-0.00245
C15	0.00809	0.04392	0.03876	0.00344	0.00432	0.00023
C16	0.03619	0.03902	0.02801	-0.00177	0.01558	-0.00432
C17	0.05062	0.01875	0.03817	-0.01466	0.02189	-0.02042
C18	0.05331	0.03245	0.02080	0.01819	0.01011	-0.00162
O4	0.03278	0.02615	0.01871	0.00158	0.00793	0.00420
C19	0.02112	0.01821	0.01916	0.00260	0.00845	0.00327
C20	0.02984	0.02391	0.01802	0.01229	0.00037	-0.00250
C21	0.02171	0.02816	0.02959	0.00066	0.01349	-0.00098
C22	0.07338	0.04831	0.02175	0.02598	-0.00375	-0.00586
C23	0.01101	0.03237	0.04100	0.00319	0.00629	-0.00194
C24	0.02693	0.03322	0.02899	0.01354	0.00097	0.00222
O5	0.01665	0.05467	0.05513	-0.01504	0.00315	0.00020
C25	0.04383	0.01724	0.01810	0.00035	0.00956	-0.00292
C26	0.01547	0.03702	0.02494	-0.00137	0.00945	0.00511

C27	0.02915	0.02613	0.04236	-0.00318	0.01662	0.00214
C28	0.02991	0.04322	0.03927	-0.01833	0.01766	-0.00640
C29	0.02028	0.04105	0.03564	0.01229	0.00390	-0.00304
C30	0.02006	0.03174	0.02263	0.00509	0.00546	0.00092
O6	0.04392	0.03161	0.03407	0.00240	0.01382	-0.01065
C31	0.04262	0.01567	0.02934	-0.01089	0.01920	-0.00575
C32	0.02018	0.05619	0.01928	0.01748	0.01014	-0.00703
C33	0.02271	0.02771	0.02091	-0.00426	0.00474	-0.01350
C34	0.04503	0.03972	0.02597	-0.00621	0.01476	-0.01316
C35	0.03044	0.04091	0.04879	-0.00436	0.02569	-0.01610
C36	0.04956	0.03157	0.03519	0.00894	0.01402	-0.00254
O1T	0.02158	0.07244	0.03039	0.01605	0.00388	0.00117
C1T	0.03351	0.05533	0.02334	0.00411	0.00497	-0.00735
C2T	0.02817	0.09391	0.03494	0.01067	0.00253	0.01373
C3T	0.06859	0.12195	0.04587	-0.03290	0.01028	-0.02378
C4T	0.03916	0.13510	0.03272	0.01597	-0.00205	-0.01012
O2T	0.02748	0.03804	0.04545	-0.01479	0.01041	-0.01630
C5T	0.02788	0.02772	0.02825	-0.00030	0.00928	-0.00018
C6T	0.04905	0.04927	0.04908	-0.00009	0.01753	-0.00034
C7T	0.04708	0.04644	0.04643	-0.00008	0.01694	0.00018

C8T	0.04862	0.04925	0.04943	-0.00039	0.01782	-0.00046
CT5	0.05224	0.05188	0.05222	-0.00011	0.01859	-0.00051
CT6	0.04929	0.04960	0.04886	-0.00102	0.01695	0.00022
CT7	0.04683	0.04636	0.04625	-0.00033	0.01617	0.00020
CT8	0.04835	0.04836	0.04814	-0.00038	0.01807	-0.00050
O3T	0.03795	0.04065	0.05708	0.00855	0.01926	-0.00887
C9T	0.03685	0.04584	0.05101	0.00019	0.01460	-0.01059
C10T	0.03562	0.08103	0.05950	0.00174	0.01974	-0.02621
C11T	0.06256	0.04275	0.06105	0.02476	0.03415	0.01115
C12T	0.04004	0.07414	0.04502	-0.01656	0.01601	-0.01636
O4T	0.03578	0.05560	0.01976	-0.00923	0.01008	-0.00219
C13T	0.02663	0.04222	0.02336	-0.01155	0.00942	0.00603
C14T	0.02592	0.08034	0.03957	0.02101	0.00921	0.02594
C15T	0.02062	0.09484	0.03909	0.01395	0.01018	0.01713
C16T	0.02590	0.02721	0.02739	-0.00043	0.00936	-0.00028
CT16	0.02979	0.03047	0.03122	-0.00011	0.01098	-0.00065
O5T	0.04369	0.11947	0.11171	0.00256	0.00544	-0.05514
C17T	0.01588	0.02602	0.02777	0.00934	0.00689	0.00096
C18T	0.05931	0.03618	0.07213	0.00886	0.03688	0.00624
C19T	0.04466	0.03636	0.06103	-0.00539	0.00404	0.01519

C20T	0.06534	0.05758	0.04585	0.02109	0.03623	0.00805
O6T	0.12553	0.10254	0.09230	0.02933	0.02228	0.01738
C21T	0.04347	0.04865	0.04280	0.00162	0.01137	-0.02452
C22T	0.05399	0.03060	0.05354	0.01567	0.02197	0.00897
C23T	0.08366	0.03862	0.03034	0.00595	0.01894	0.01270
C24T	0.02384	0.02042	0.01311	-0.01162	0.00685	-0.00791

7 Anhang

7.1 Abkürzungsverzeichnis

A	Alkalimetall
Abb.	Abbildung
bzw.	beziehungsweise
COF	covalent organic framework
Dmp	2,5-dimethylpyrrole
DFT	Dichtefunktionaltheorie
E	Chalkogen
<i>E</i>	Energie
EDX	energiedispersive Röntgenmikroanalyse
engl.	englisch
eq.	Chemische Äquivalente
Et	Ethyl
EtOH	Ethanol
ESI	Elektronenspray-Ionisation
Et ₂ O	Diethylether
h	Stunde
IR	Infrarot
J	Kupplungs-/Schwingungskonstante
Me	Methyl
MeOH	Methanol
min	min
MOF	metal organic framework

NMR	nuclear magnetic resonance
NAO	natural atomic orbital
NBA	natural bond analysis
NBO	natural bond orbital
NPA	natural population analysis
o	ortho
ppm	parts per million
<i>p</i>	para
POM	polyoxometallate
POMOF	Polyoxometallate based organic framework
<i>q</i>	Quartett oder <i>Ladung</i>
R	organische Rest ohne Funktionelle Einheit
RI	Resolution of identity
R ^f	organische Rest mit funktioneller Einheit
<i>s</i>	Singulett (NMR-Spektroskopie) oder starke relative Intensität (IR-Spektroskopie)
SEN	Shared Electron Number
T	Temperatur
THF	Tetrahydrofuran
thf	Tetrahydrofuran innerhalb eines Kristallgitters
UV	Ultraviolett
ÜM	Übergangsmetall
Vis	visible, sichtbar(er) Bereich des Lichtspektrums
TZVP	Triple Zeta Valence Polarisation
w	schwache relative Intensität

8 Summary and Outlook

This work comprises the synthesis and characterization of organic functionalized tetreltrichlorides Cl_3TR^f ($\text{T} = \text{Ge}, \text{Sn}$; R^f = functional organic group). In following steps these new compounds were converted to tetrelchalconide cluster and used for derivatisation reactions. Based on the obtained experimental results, further studies related to stability and reactivity had been undertaken, using experimental and quantum chemical methods.

An optimization of established hydrogermylation and hydrostannylation reactions afforded the first crystallographic description of a Cl_3GeR^1 (R^1 = derivatized in 3-position of 4-methyl pentanone) and produced new trichlorogermyltet carbonic acid derivates (**1** : R^3 = derivatized in 3-position of methyl propanoate, **2** : R^4 = derivatized in 3-position of ethyl propanoate, **3** : R^5 = derivatized in 3-position of pentanedioic acid and **4** : R^6 = derivatized in 3-position of propanenitrile). Using transmetallation (**5**, **6**) and GeCl_2 -insertion reactions (**7** - **9**) new starting materials without the previous restriction to α,β -unsaturated carbonyl compounds were obtained.

The results of cluster syntheses demonstrated the structural variance within the investigated class of compounds. Dependent on the elemental combination several defect heterocubane (**10** = $\text{R}^5\text{Sn}_3\text{Se}_4$), adamantane (**12** = $\text{R}^6\text{Ge}_4\text{S}_6$, **13** = $\text{R}^6\text{Ge}_4\text{Se}_6$) and noradamantane structures (**11** = $\text{R}^5\text{Ge}_4\text{Te}_5$, **14** = $\text{R}^6\text{Ge}_4\text{Te}_5$) were observable but yet, cluster syntheses using bis-trichlorogermyltet precursors (**5**) were not successfully. Also the usage of organic functionalities which are sensitive towards side reactions with chalcogenides resulted in not sufficiently isolatable and characterizable products. Reasons for this may be the formation of polymeric compounds as well as numerous non crystallizable thio and selenium esters.

Further investigations concerning inorganic and organic derivatization methods demonstrated the advantage of using precursors instead of cluster compounds for this approach. Besides sensitivity towards light, heat and extreme pH conditions of the cluster compounds also a deactivating influence of the inorganic core to the organic ligand hinders subsequent reactions.

Based on carbonic acid containing precursors ($R^2 - R^4$) several derivatization reactions towards acid chlorides **15** and amides **16** (*para*-methoxy aniline), **17** (*N*-methyl aniline) were performed and in case of compound **18** the first conversion of a Ge/Se complexes with functional organic ligands has been successful. In this connection the synthesis of a semicarbazone derivate and caused a transformation of the double-decker type cage towards an adamantane type structure without causing further fragmentations of the inorganic cluster.

Wide knowledge concerning the stability of the keto functionalized germaniumselenide cluster $[R^I Ge_4 Se_6]$ under different reaction conditions provides several anionic fragments such as the $[(R^I Ge_2) Se_4]^{2-}$ -fragment **19** by using specific calibrated alkaline solutions. In addition the light sensitivity leads to an Ge–Ge-Bond formation and the preparation of the mixed-valence compound $[Na(thf)_2[(R^I Ge^{IV})_2(R^I Ge^{III})(Ge^{III}Se)Se_5]]$ (**20**).

Based on experimental results *DFT* calculations performed by means of the program system *Turbomole*[®] allowed the energetic determination of different structure motifs and enabled the predictions of yet not synthesized compounds. Calculations concerning the *shared electron number* (SEN) of the terminal nitrile ligands conducted the understanding of deactivating interaction between inorganic core and organic ligand which hinder subsequent reactions as well as the shortening of bond lengths inside the nitrile function of germaniumchalcogenide clusters compared to those inside the precursors.

Further studies may use now accessible neutral or anionic organic functionalized germaniumchalcogenide clusters for reactions with transition metals especially in different reaction conditions like polychalcogenid flux or ionic liquids due to the fact that so far even use of coordinated cations and reduced reaction speed were not sufficient. Furthermore knowledge about light induced fragmentation of Ge–C bond, as used for the preparation of compound **20**, may be useful to generate newly pure inorganic cluster compounds by eliminating the organic ligands after successfully realized cluster synthesis. In particular for solid state synthesis and generation of super tetrahedral molecules with zeolith type structure and special electronic properties, these compounds would be interesting. Furthermore organic functionalized germaniumchalcogenide cluster may find applications as precursors for the generation of molecular capsules or metal organic frameworks.

9 Literaturverzeichnis

- [1] (a) J. B. Parise, Y. Ko, J. Rijssenbeek, D. M. Nellis, K. Tan, S. Koch, *Chem. Commun.* **1994**, 527.
(b) C. L. Bowes, G. A. Ozin, *Adv. Mater.* **1996**, 8, 13-28.
(c) R. L. Glitzendanner, F. L. Di Salvo, *Inorg. Chem.* **1996**, 35, 2623-2626.
(d) L. Llanos, C. Mujica, V. Sanchez, O. Pena, *J. Solid State Chem.* **2003**, 173, 78-82.
(e) C. R. Evenson IV, P. K. Dorhout, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2001**, 627, 2178-2182.
- [2] (a) M. Devika, K. T. Ramakrishna Reddy, N. Koteeswara Reddy, K. Ramesh, R. Ganesan, E. S. R. Gopal, K. R. Gunasekhar, *J. Appl. Phys.* **2006**, 100, 023518.
(b) B. D. Yuhas, C. Prasittichai, J. T. Hupp, M. G. Kanatzidis, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 15854-15857.
- [3] Z. Wang, B. Zheng, H. Liu, P. Yi, X. Li, X. Yu and R. Yun, *Dalton Trans.*, **2013**, 42, 11304-1131.
- [4] K. Konstas, T. Osl, Y. Yang, M. Batten, N. Burke, A.J. Hill M.R. Hill, *J. Mater. Chem.*, **2012**, 22, 16698-16708.
- [5] (a) Adina Morozan and Frédéric Jaouen, *Energy Environ. Sci.*, **2012**, 5, 9269-9290.
(b) Cláudia Gomes Silva, Avelino Corma and Hermenegildo García, *J. Mater. Chem.*, **2010**, 20, 3141-3156.
- [6] (a) S. Bag, P. N. Trikalitis, P. J. Chupas, G. S. Armatas, M. G. Kanatzidis, *Science* **2007**, 317, 490-493.
(b) S. Bag, M. G. Kanatzidis, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 14951-15959.
- [7] U. Herzog, G. Rheinwald, *Journal of Organometallic Chemistry*, **2001**, 628, 133-143.
- [8] M. Weidenbruch, *Angew. Chem.* **2003**, 115, 2322 – 2324.
- [9] N. Zheng, X. Bu, J. Lauda, P. Feng, *Chem. Mater.* **2006**, 18, 4307-4311
- [10] N. Zheng, X. Bu, J. Lauda, P. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 5299-5303.
- [11] N. Zheng, X. Bu, H. Vu, P. Feng, *Angew. Chem.* **2005**, 117, 5433-5437;
- [12] E. Wiberg und W. Simmler, *Z. anorg. Chem.*, **1955**, 282, 330.
- [13] C. Wagner, C. Raschke, K. Merzweiler, *Appl. Organometal. Chem.* **2004**, 18, 147.

- [14] (a) K. Wraage, T. Pape, R. Herbst-Irmer, M. Noltemeyer, H.-G. Schmidt, H.W.Roesky, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 8, 9-872.
(b) M. Weidenbruch, J. Schlaefke, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 1938-1939.
- [15] H. Puff, K. Braun, S. Franken, T. Riza, W. Schuh, *J. Organometal. Chem.* **1987**, 335, 167-178.
- [16] R. H. Benno, C. J. Fritchie, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1973**, 545-546.
- [17] (a) V. W. Ando, T. Kadowaki, Y. Kabe, M. Ishii, *Angew. Chem.* **1992**, 104, 84-85.
(b) S. R. Bahr, P. Boudjouk, *Inorg. Chem.* **1992**, 31, 712-713.
(c) J. C. J. Bart, J. J. Daly, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1975**, 2063-2068.
- [18] M. Unno, Y. Kawai, H. Shioyama, H. Matsumoto, *Organometal.* **1997**, 16, 4428-4434.
- [19] R. Hauser, K. Merzweiler, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 2002, 628, 905-906
- [20] T. Matsumoto, Y. Matsui, M. Ito, K. Tatsumi, *Inorg. Chem.* **2008**, 47, 1901-1903
- [21] Z. Hassanzadeh Fard, L. Xiong, C. Müller, M. Hołyńska, S. Dehnen, *Chem. Eur. J.* **2009**, 15, 6595-6604
- [22] M.R. Halvagar, Z. Hassanzadeh Fard, S. Dehnen, *Chem. Commun.* **2010**, 46, 4716-4718.
- [23] Z. Hassanzadeh Fard, R. Clerac, S. Dehnen, *Chem. Eur. J.* **2010**, 16, 2050-2053.
- [24] Samuel Heimann, Diplomarbeit, FB Chemie der Philipps-Universität Marburg, **2009**
- [25] Michael A. Brook, "Silicon in organic, organometallic, and polymer chemistry", LAVOISIER S.A.S. **2000**.
- [26] Masumi Itazaki, Masahiro Kamitani and Hiroshi Nakazawa, *Chem. Commun.*, **2011**, 47, 7854-7856.
- [27] J. Parr. *Annu. Rep. Prog. Chem., Sect. A: Inorg. Chem.*, **2009**, 105, 117-139.

- [28] H. Berwe, A. Haas, *Chem. Ber.* **1987**, *120*, 1175-1182.
- [29] David R. Lide, Handbook of Chemistry and Physics, 89th edition, CRC, Paris, **2009**, 9-5
- [30] Artem R. Cherkasov, Vladimir I. Galkin, Ekaterina M. Zueva and Rafael A. Cherkasov *Russ. Chem. Rev.*, **1998**, *67*, 375-392.
- [31] (H. Berwe, A. Haas, *Chem. Ber.* **1987**, *120*, 1175-1182.
- [32] (c) H. Berwe, A. Haas, *Chem. Ber.* **1987**, *120*, 1175-1182.
- [33] Sumera Mahboob, Rohama Gill, Muhammad Mazhar, Gabriele Kociok-Kohn, Kieran C. Molloy, *Monatshefte der Chemie*, **2008**, *139*, 1019–1024.
- [34] David R. Lide, Handbook of Chemistry and Physics, 89th edition, CRC, Paris, **2009**, 9-4
- [35] David R. Lide, Handbook of Chemistry and Physics, 89th edition, CRC, Paris, **2009**, 9-31
- [36] Fanny Monteil and Howard Alper, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1995**, 1601-1602.
- [37] F. Ehrlich and P. Pistchimuka, *Chem. Ber.*, **1912**, *45*, 2428.
- [38] David J. Turner, Rémi Anémian, Philip R. Mackie, Domenico C. Cupertino, Stephen G. Yeates, Michael L. Turner and Alan C. Spivey, *Org. Biomol. Chem.*, **2007**, *5*, 1752-1763.
- [39] Z. Hassanzadeh Fard, M. Hołyńska, S. Dehnen, *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 5748-5752.
- [40] David R. Lide, Handbook of Chemistry and Physics, 89th edition, CRC, Paris, **2009**, 9-29
- [41] J. Weidlein, U. Müller and K. Dehnicke, *Schwingungsspektroskopie*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 2nd edn, **1988**, p. 46.
- [42] Kalia, J., Raines, R. T., *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2008, **47** (39) 7523–6.
- [43] T. Steiner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 48-76.
- [44] David R. Lide, Handbook of Chemistry and Physics, 89th edition, CRC, Paris, **2009**, 8-40

- [45] J. P. Eußner, S. Dehnen,* *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2012**, 638, 1827-1832.
- [46] David R. Lide, Handbook of Chemistry and Physics, 89th edition, CRC, Paris, **2009**, 8-40
- [47] David R. Lide, Handbook of Chemistry and Physics, 89th edition, CRC, Paris, **2009**, 9-40-2
- [48] David R. Lide, Handbook of Chemistry and Physics, 89th edition, CRC, Paris, **2009**, 8-40-1
- [49] M.R. Halvagar, Z. Hassanzadeh Fard, S. Dehnen,* *Inorg. Chem.* **2009**, 48, 7373–7377.
- [50] H. Lindlar: In *Helv. chim. Acta*, **1952**, 35, 446 und Österr. Pat. 168606, F. Hoffmann-La Roche & Co. AG.
- [51] A. Skita: In *Ber. dtsh. chem. Ges.* **1912**, 45, 3584.
- [52] Tchiyo Nakabayashi, Eiji Nagao, Kazuhisa Miyata, Toshihiro Moriga, Toshifumi Ashida, Tahei Tomida, Margaret Hyland and James Metson *J. Mater. Chem.*, 1995, **5**, 737-742 .
- [53] G. M. Badger, N. Kowanko and W. H. F. Sasse, *J. Chem. Soc.*, **1959**, 440-444.
- [54] J. Weidlein, U. Müller and K. Dehnicke, *Schwingungsspektroskopie*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 2nd edn, **1988**, p. 46.
- [55] .Hassanzadeh Fard, C. Müller, T. Harmening, R. Pöttgen, S. Dehnen, *Angew. Chem.* **2009**, 121, 4507-4511; *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2009**, 48, 4441-4444
- [56] U. Herzog and G. Rheinwald, *J. Organomet. Chem.*, 2001, 628, 133.
- [57] Gerd Maurer and Álvaro Pérez-Salado Kamps, *Developments and Applications in Solubility*, **2007**, 41-58.
- [58] R. Ahlrichs, M. Bär, M. Häser, H. Horn, C. Kölmel,
Chem. Phys. Letters, **1989**, 162, 165.
- [59] M. Häser, R. Ahlrichs, *J. Comput. Chem.* **1989**, 10, 104.
- [60] O. Treutler, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1995**, 102, 346.
- [61] M. v. Arnim, R. Ahlrichs, *J. Comp. Chem.* **1998**, 19, 1746.

- [62] M. v. Arnim, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1999**, *111*, 9183.
- [63] P. A. M. Dirac, *Proc. Royal Soc. (London) A*, **1929**, *123*, 714–733.
- [64] J. C. Slater, *Phys. Rev.* **1951**, *81*, 385.
- [65] A. D. Becke, *Phys. Rev. A* **1988**, *38*, 3098.
- [66] S. H. Vosko, L. Wilk, M. Nusair, *Can. J. Phys.* **1980**, *58*, 1200–1211.
- [67] J. P. Perdew, *Phys. Rev. B* **1986**, *33*, 8822.
- [68] F. Weigend, R. Ahlrichs, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7*, 3297.
- [69] K. Eichkorn, F. Weigend, O. Treutler, R. Ahlrichs,
Theor. Chem. Acc. **1997**, *97*, 119.
- [70] R. Ahlrichs, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2004**, *6*, 5119.
- [71] K. Eichkorn, O. Treutler, H. Öhm, M. Häser, R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Letters* **1995**, *242*, 652.
- [72] F. Weigend, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2006**, *8*, 1057.
- [73] Dr. K. Brandenburg und Dr. H. Putz Gbr.,
Diamond, Crystal and Molecular Structure Visualisation, Crystal Impact, **2004**
- [74] C. J. Cramer, *Essentials of Computational Chemistry. Second Edition*, Wiley,
- [75] C. J. Cramer, *Essentials of Computational Chemistry. Second Edition*, Wiley,
Cichester, **2005**, 312ff.
- [76] A. E. Reed, L. A. Curtiss, F. Weinhold, *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 899–926.
- [77] M.R. Halvagar, Z. Hassanzadeh Fard, S. Dehnen, *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, *32*, 2848
- [78] H. Furukawa, K. E. Cordova, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, *Science*, **2013**, *341*,
DOI:10.1126/science.1230444.
- [79] Keith W. Sharp, William H. Koehler, *Inorg. Chem.*, **1977**, *16* (9), 2258–2265.
- [80] J.-H. So, P. Boudjouk, *Synthesis* **1989**, 306-307.
- [81] Bruker SHEXS-97 *Program for Crystal Structure Solution*.

[82] http://paulbourke.net/papers/tutorials/povray_visualisation.pdf